

394. L. Lichtenstein: Ueber die Produkte der trocknen Destillation von schleimsauren aromatischen Aminen.

[Schlussmittheilung.]

(Eingegangen am 30. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im April dieses Jahres habe ich unter gleichem Titel in diesen Berichten¹⁾ eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht, an welche sich meine heutige anschliesst.

Zunächst will ich bemerken, dass mir für die Verbindung $C_4H_4NC_7H_7$ der Name Toluylpyrrol geeigneter erscheint, weil doch ein Toluidinsalz die Muttersubstanz dieser Verbindung ist. Für die beiden Verbindungen $C_{16}H_{14}N_2$ und $C_{18}H_{18}N_2$ habe ich sodann die Namen Tetroldianil und Tetrolditolil gewählt, der in der vorläufigen Mittheilung entwickelten Ansicht zufolge, nach welcher diese beiden Körper als Derivate des hypothetischen Kohlenwasserstoffs Tetrol, C_4H_4 , aufgefasst werden können, an den sich zweimal das Radikal Anil (C_6H_5N) beziehungsweise Tolil (C_7H_7N) angelagert hat.

Was das Oxydationsprodukt des Tetrolditolils betrifft, welches man auf die in jener Mittheilung angegebenen Weise durch Behandlung mit einem Chromsäuregemisch erhält, so erwies sich bei der Analyse die merkwürdige Thatsache, dass nur ein Stickstoffatom dem bei dieser Operation hervorgehenden Körper erhalten blieb, denn dieselbe ergab die Formel $C_{18}H_{19}NO$, eine Thatsache, für die ich heute noch keine Erklärung zu geben vermag.

Ueberhaupt sind die Oxydationsprodukte dieser Verbindungen die unbeständigen von allen daraus dargestellten Körpern; ein Präparat, welches vor circa 8 Wochen dargestellt wurde und damals eine schneeweisse Farbe besass, hat heute eine ganz unansehnliche Lehmfarbe angenommen.

Einige neuere Analysen des Produktes der Einwirkung von primärem Ammoniumsulfit auf bromirtes Tetrolditolil haben einen etwas niedrigeren Wasserstoffgehalt ergeben, so dass ich die Formel



für richtiger als die zuerst gegebene $C_{18}H_{12}N_2Br_6S_2O_2$ halte, besonders deshalb, weil hiernach zweimal 2 Bromatome auch die Gruppe SO vertreten sind. Wenn auch dies den ganzen Vorgang durchaus nicht erklärt, so kann man auf diese Weise wenigstens die vertretenen Werthigkeiten in Einklang bringen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

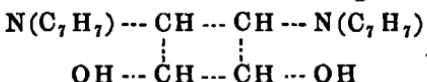
¹⁾ Diese Berichte XIV, 988.

| | Gefunden | | | | Berechnet für C ₁₈ H ₂₂ N ₂ Br ₆ S ₂ O ₂ | | | | |
|----|----------|-------|-------|-------|--|------|------|------|------------|
| C | 26.00 | 26.07 | — | — | — | — | — | — | 26.08 pCt. |
| H | 1.01 | 1.10 | — | — | — | — | — | — | 0.96 - |
| Br | — | — | 58.07 | 58.10 | — | — | — | — | 57.97 - |
| N | — | — | — | — | 3.31 | 3:32 | — | — | 3.38 - |
| S | — | — | — | — | — | 7.94 | 7.96 | 7.73 | - |
| O | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.86 - |

Bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge der Destillationsprodukte des schleimsauren Toluidins gelangte ich zu einer geringen Menge eines Körpers, aus dem das Tetrolditolil durch einfache Wasserabspaltung wahrscheinlich hervorgeht. An den oberen Theilen der Retorte setzte sich bei der Destillation ein Aggregat von feinen, weissen, verfilzten Nadeln ab, welches sich in Alkohol, Aether, Benzin und Benzol als unlöslich erwies, und daher bei der Verarbeitung der Destillationsprodukte zurückblieb. Es bedurfte jedoch der Verarbeitung von circa 1½ Kilo schleimsauren Toluidins, um von diesem Körper 15 g zu erhalten, weshalb eine eingehende Untersuchung unterbleiben musste.

Die Analyse ergab die Formel: C₁₈H₂₂N₂O₂; es ist leicht ersichtlich, dass dies die Formel des Tetrolditolils plus 2 Moleküle Wasser ist (C₁₈H₁₈N₂ + 2 H₂O = C₁₈H₂₂N₂O₂). Die beiden Moleküle Wasser sind jedoch ziemlich fest gebunden, denn dieselben sind weder durch Erhitzen noch durch einfache Destillation auszutreiben, wie es mir denn auch nicht gelungen ist, Tetrolditolil aus dieser Verbindung darzustellen.

Vielleicht wird diese Formel durch das folgende Schema erklärt:



Es tritt bei der Bildung von Tetrolditolil aus diesem Körper, welche sehr wahrscheinlich ist, eine Anhydridbildung zwischen Hydroxyl und Amid ein, ein Vorgang der ja bei aromatischen Verbindungen nicht selten ist.

Trockne Destillation von schleimsaurem Kalium und Diphenylamin.

Schleimsäure verbindet sich, mit Diphenylaminin in gleicher Weise wie mit Anilin und Toluidin behandelt, nicht mit dieser Basis. Um nun aber doch das Verhalten des Diphenylamins gegen Schleimsäure in dieser Richtung kennen zu lernen, bediente ich mich einer Methode, die von Altmann in seiner Inauguraldissertation angegeben ist und die sich für die Darstellung dieser Verbindungen sehr eignet.

Altmann führte die Zuckersäure, deren Anilinsalz nicht zur Krystallisation zu bringen war, in das Kaliumsalz über und unterwarf dieses mit der äquivalenten Menge Anilin der trocknen Destillation. Ganz analog wurde nun in dem vorliegenden Falle verfahren. Die Destillation, wie gewöhnlich zuerst im Paraffinbade bei 250°, später über freiem Feuer vorgenommen, lieferte ein rein weisses Destillat, welches schon im Retortenhalse zu einer sehr spröden und harten krystallinischen Masse erstarrte, welche an den Glaswänden ausserordentlich festsass. Mit diesem Produkte wurde nun ganz so, wie bei der Destillation der vorerwähnten schleimsauren Verbindungen verfahren, es wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

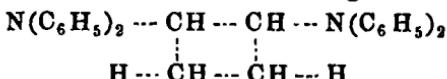
Zur Analyse gelangten folgende Präparate:

- Destillationsprodukt mit Salzsäure gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.
- Präparat a, in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, abfiltrirt, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.
- Präparat b geschmolzen (Schmp. circa 50°) und längere Zeit über 100° erhitzt.
- Präparat c, aus Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

Diese Präparate ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

| | Gefunden | | | | Berechnet für C ₂₈ H ₂₆ N ₂ |
|---|----------|-------|------|------|---|
| | a | b | c | d | |
| C | 85.39 | 85.41 | — | — | 86.17 pCt. |
| H | 6.89 | 6.66 | — | — | 6.66 - |
| N | — | — | 7.18 | 7.29 | 7.18 - |

Die Constitution dieser Verbindung dürfte von der des Tetrol-ditolils schon deshalb abweichen müssen, als zur Erhaltung des Diphenylaminrestes 2 Werthigkeiten des Stickstoffs gesättigt sein müssen; vielleicht weist der hohe Wasserstoffgehalt auf die Formel:



Die Verbindung löst sich in allen Lösungsmitteln außer Wasser, also Alkohol, Aether, Benzin, Benzol u. s. w. Alkalien greifen sie nicht an.

Erhitzt man die Verbindung mit Salpetersäure von 1.13 specifischem Gewicht, so löst sich dieselbe darin mit hellgrüner Farbe, die beim weiteren Erhitzen plötzlich in Schwarz übergeht. Beim Verdünnen färbt sich hierauf die Flüssigkeit gelb.

Bei der gleichen Behandlung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure erhält man eine tiefviolette Färbung, welche

später in Roth übergeht und nach 24 Stunden einem graugrünen Niederschlag Platz gemacht hat.

Um einen Beleg für die verdoppelte Formel dieser Verbindung zu haben und um überhaupt festzustellen, an welches der beiden Destillationsprodukte des Tolidinsalzes sich dieselbe anschliesst, habe ich versucht eine Bromverbindung daraus darzustellen, da ja Toluyl-pyrrol und Tetrolditolil ein so verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigen.

Es wurde hierbei ganz analog verfahren, wie bei der Behandlung des Tetrolditolils mit Brom; letzteres wurde der Benzinlösung des betreffenden Körpers so lange zugetropft, bis dieselbe eine schwache rothe Färbung angenommen hatte, dann wurde rasch von dem reichlich entstandenen Niederschlage abfiltrirt und erkalten gelassen, denn die Einwirkung des Broms ist von starker Wärmeentwicklung begleitet.

Hierbei hat eine Ausscheidung eines sehr schönen, weissen, flockigen Krystallaggregats statt, dessen Gewicht leider aber selbst bei Anwendung von verhältnissmässig viel Substanz zu unbedeutend ist, um zur Analyse auszureichen.

Es musste deshalb die Benzinlösung abgegossen und eingedampft werden, welcher Umstand aus dem Grunde misslich war, als sich die Lösung beim Eindampfen immer dunkler und dunkler färbte und auch die Krystalle, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit ausschieden, in einer Weise verunreinigte, dass die Analyse ziemlich divergente Resultate ergab.

Die Krystalle hatten die Form der Sphärokristalle, welche bei langsamer Abkühlung wohl die Grösse einer Erbse erreichten; die Ausbeute betrug nur circa 10 pCt. der angewandten Substanz.

Der beim Bromiren entstehende Niederschlag wurde in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft, der unkristallische Rückstand mit Wasser extrahirt, welches dann beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand hinterliess.

Es verhält sich also das Tetrolditolil ganz wie diese Verbindung, was zu constatiren der Hauptzweck des beschriebenen Versuches war; die Analyse liess auch eine Formel berechnen, wenn auch die erhaltenen Werthe mit den berechneten nicht in so ganz wünschenswerther Weise übereinstimmen. Sie ergab die Formel $C_{28}H_{22}Br_4N_2$, und ist die Thatsache sonderbar, dass das Tetrolditolil dem gegenüber eine so beträchtliche Menge Brom mehr aufgenommen hat.

Auch ein Oxydationsprodukt habe ich versucht darzustellen, und scheint ein solches auch zu existiren, wenn es mir auch nicht gelungen ist, dasselbe in einen Zustand zu bringen, welcher zur Untersuchung geeignet erschien.

Eine ätherische Lösung dieser Verbindung reducirt verhältnissmässig sehr viel Chromsäuregemisch; nachdem dieselbe so lange damit behandelt war, bis frische Chromsäurelösung nicht mehr verfärbt wurde, unterwarf ich die abgehobene Lösung der Verdunstung, welche ich durch Aufblasen von Luft unterstützte, da Erwärmung zu keinem günstigen Resultat geführt hatte.

Auf diese Weise erhielt ich eine nicht unbedeutende Menge Krystalle, die aber sehr bald zu einer schmierigen, dunkelbraunen Substanz schmolzen, die unter keiner Bedingung zum Krystallisiren sich bringen liess.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass in ganz jüngster Zeit es Ciamician und Dennstedt¹⁾ gelungen ist, aus animalischem Theer eine Base darzustellen, welche sich ebenfalls von einem Tetrol ableitet, indem die beiden doppelten Bindungen durch 2 zweiwertige Radikale gelöst sind, und zwar durch Imid NH einerseits und durch Methylen CH₂, andererseits.

Es ist dies das von den beiden Forschern sogenannte Dihydro-lutidin; es stände demnach das Tetrolditol und seine Homologen in dieser Richtung wenigstens nicht allein da.

Sodann will ich noch bemerken, dass ich mich vergeblich bemüht habe, auch aus anderen Basen ähnliche Verbindungen darzustellen, denn während die schleimsauren Verbindungen des Orthotolidins, Naphtylamins und Benzidins bei der trocknen Destillation völlig zerstört werden, destilliren Dimethylanilin und Methyldiphenylamin unverändert aus einem Gemisch mit schleimsaurem Kalium ab.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Prof. Knop, August 1881.

395. Arthur Michael: Ueber die Synthese des Methylarbutins.
(Eingegangen am 3. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung über die Synthese des Phenolglucosids und des Helicins²⁾ wurde hervorgehoben, dass die dabei angewandte Reaktion vielleicht zur Feststellung der Constitution des Arbutins benutzt werden könnte. Arbutin kommt bekanntlich nach der Untersuchung von Hasiwetz und Haberman³⁾ die Formel C₂₅H₃₄O₁₄ zu. Diese Chemiker fanden ferner, dass bei der Zersetzung des Arbutins mittelst Säuren nicht allein Hydrochinon, sondern auch Methylhydrochinon gebildet wird. Fittig hat zuerst in seinem Grundriss der organischen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1888.

²⁾ Amer. Chem. Journ. I, 312.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 334.