

674. Aug. Bischler: Condensationsproducte aus Paratoluidin mit Paranitrobittermandelöl.

(Eingegangen am 13. December).

Versuche namentlich des Hrn. C. Ullmann¹⁾ beseitigen die bisherige Annahme, wonach sich Bittermandelöl und Paratoluidin zu einem Derivate des Triphenylmethans nicht sollen condensiren lassen. Dadurch kommen zahlreiche neue Synthesen in Sicht, indem natürlich vorauszusetzen ist, dass auch andere aromatische Aldehyde und Basen der Parareihe in gleicher Weise werden reagiren können.

Da Hr. Ullmann an der Fortführung seiner Untersuchung verhindert ist, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Merz, deren Fortsetzung und weitere Ausdehnung übernommen — und ich studire zunächst das Verhalten vom Paratoluidin zum Paranitrobittermandelöl.

α -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan²⁾.

Behufs Erlangung einer Nitrodiamidobase setzte ich zu 10 Theilen Paranitrobittermandelöl, im Sinne des Verfahrens von Mazzara³⁾, 14 Theile Paratoluidin, 16 Theile concentrirte Salzsäure, aber ausserdem noch so viel Weingeist⁴⁾, dass sich beim Erwärmen Alles löste. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade und am Rückflusskühler circa 6 Stunden erhitzt. Beim Erkalten gestand die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit zu einer glasartigen Masse. Dieselbe ging mit verdünnter warmer Schwefelsäure bis auf circa $\frac{1}{3}$ des angewandten noch intacten Nitrobenzaldehyds in Lösung.

Besonders bei einem nur geringen Ueberschuss an Schwefelsäure ist rasch zu filtriren, um vorzeitiger Krystallisation zu begegnen. Das Filtrat wurde mit Lauge übersättigt und vom unveränderten Paratoluidin durch Wasserdampf befreit. Nicht flüchtig war ein braunes Oel, welches harzartig erstarrte.

Dieser Körper löste sich unschwer in viel kochendem Benzol und schoss daraus beim Erkalten in krystallinischen, noch schmutzig gelben Flocken an, welche nach zwei- bis dreimal erneuter Krystallisation — wieder aus Benzol — in voluminöse, kleine, weisse und büschelig gestellte Nadeln übergingen. Schmelzpunkt circa 170—172°.

Die Mutterlauge von den gelben Flocken lieferte nur harzartige Substanz.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2094. Journ. f. prakt. Chemie 36, 246.

²⁾ Wesshalb hier das Präfix » α « gesetzt ist, wird aus Nachfolgendem ersichtlich.

³⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 334.

⁴⁾ Meister, Lucius, diese Berichte XVI, 2539.

Analyse der lufttrockenen Krystallnadeln.

	Ber. für $C_{69}H_{69}N_9O_6$	Gefunden
Kohlenstoff	73.99	73.61 pCt.
Wasserstoff	6.17	6.29 »
Stickstoff	11.26	10.96 »

Die Formel, $C_{69}H_{69}N_9O_6$, spricht für eine Verbindung von 3 Molekülen Nitrophenyldiamidotolylmethan mit einem Molekül Krystallbenzol, $3C_{21}H_{21}N_3O_2 + C_6H_6$, und wirklich bestätigte der Gewichtsverlust, den die lufttrockenen Krystalle bei 110—120° erfuhren, solche Annahme. Die Krystalle waren bei unveränderter Gestalt gelb geworden.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Benzol	6.97	6.42 pCt.

Die Nitrodiamidobase löst sich in Alkohol und Aether in der Kälte kaum, auch beim Erhitzen nur wenig; von kaltem Benzol wird sie spärlich, von siedendem ziemlich reichlich aufgenommen.

Die Ausbeute an α -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan liess viel zu wünschen übrig. Ich erhielt an Rohbase nur etwa 20 pCt. der theoretisch möglichen Menge — so z. B. auf 10 g Paranitrobenzaldehyd und 14 g Paratoluidin nur 5 g Base — und diese Menge nahm beim Reinigen der Nitrodiamidoverbindung noch beträchtlich ab. Durch im Ueberschuss angewandtes Paratoluidin oder Paranitrobenzaldehyd wurde das Ergebniss nicht besser.

Das α -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan verhält sich wie eine schwache Base. Seine Salze scheinen nur schwer zu krystallisiren und werden durch Wasser zersetzt.

Näher untersucht wurde das



Die schwach gelbliche Lösung des Paranitrophenyldiparaamidotolylmethans in verdünnter warmer Salzsäure setzt beim Erkalten in harzigen Flocken salzsaures Salz ab.

Durch Platinchlorid entsteht in der warmen sauren Lösung zunächst keine Fällung, aber beim Sinken der Temperatur scheidet sich das gewünschte Platindoppelsalz aus — in gelblich gefärbten Krystallkörnern.

Metallgehalt der über Chlorcalcium getrockneten Substanz.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	25.95	26.17 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich in kaltem Alkohol kaum, ziemlich reichlich in warmem, aber nicht in Aether. Durch überschüssiges reines Wasser wird es unter Bildung der freien Base zersetzt.

β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan.

Nach dem in diesen Berichten XX, Ref. 615 mitgetheilten Deutschen Reichspatent von Friedrich Stölz verwandeln sich das Paranitrobittermandelöl und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe auf Zusatz von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure schon bei Lufttemperatur in Derivate des Triphenylmethans.

Meine Versuche, Ullmann's Phenyldiparaamidotolylmethan aus Paratoluidin mit Bittermandelöl nach obigem Verfahren darzustellen, liessen keine Reaction erkennen. Dagegen wirkte das paranitrirte Bittermandelöl auf Paratoluidin unschwer ein.

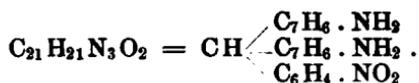
Bemerkenswerther Weise entsteht jedoch nicht das von mir schon beschriebene Nitrophenyldiparaamidotolylmethan sondern ein zweifellos isomerer Körper, welcher vorläufig als die β -Verbindung bezeichnet sein mag.

Paranitrobittermandelöl wurde mit seinem fünffachen Gewicht an Paratoluidin und so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, dass ein beweglicher Brei entstand. Ich habe diese Mischung bei zeitweisem Durchschütteln zwei Tage sich selbst überlassen.

Ursprünglich gelblich, war sie schmutzigrün geworden. Paranitrobittermandelöl liess sich nicht mehr direct erkennen. Die ganze Masse wurde nun in warmes Wasser gegossen, die erhaltene Lösung von etwa noch unverändertem Nitrobenzaldehyd getrennt, dann alkalisch gemacht und das reichlich vorhandene intacte Paratoluidin mit Wasserdampf abdestillirt.

Der nicht flüchtige, gelbe ölige Rückstand erstarrte beim Erkalten durch und durch gleichmässig krystallinisch. Ich erhielt ihn durch Krystallisation aus heissem Alkohol in vereinzelt grossen, gelben Blättern, welche die gelbe Farbe beim wiederholten Umkrystallisiren, auch unter Zugabe von Thierkohle, nicht einbüssten, so dass sie der normalen Verbindung zuzukommen scheint. Schmelzpunkt um circa 45° unter demjenigen der isomeren α -Base, nämlich constant $126-127^{\circ}$.

Die Elementaranalyse des schwefelsäuretrockenen Präparats stimmte auf ein Nitrodiamidophenylditolylmethan,



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.62	72.40 pCt.
Wasserstoff	6.05	6.18 »
Stickstoff	12.10	12.05 »

Das β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan löst sich, im Gegensatz zur α -Nitrodiamidobase, nicht nur leicht in warmem, sondern auch in kaltem Benzol, ferner reichlich in warmem Alkohol und in kaltem Schwefelkohlenstoff; in warmem Aether ist es ausgiebig, in Petroläther aber wenig löslich.

Die Ausbeute an β -Base betrug etwa 30 pCt. der theoretischen Menge. Ich erhielt z. B. auf 7 g Nitrobenzaldehyd und viel überschüssiges Toluidin $5\frac{1}{2}$ g rohe Base. Die Reindarstellung gelingt hier ohne beträchtliche Verluste.

Auch das β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan hat nur schwach basische Eigenschaften. Doch krystallisiren seine Salze leichter als diejenigen der isomeren α -Base.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot 2 HCl$.

Die Lösung der β -Base in verdünnter warmer Salzsäure erstarrt bei starker Concentration zu einem Brei aus kleinen, gelblichen, nadeligen Krystallen; in verdünnteren Lösungen bilden sich mehr vereinzelte, lange Nadeln.

Exsiccatorrockene Substanz.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Chlor	16.90	16.90 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich nicht in Aether, aber leicht in Alkohol. Beim Digeriren mit viel Wasser entsteht freie Base.

Platindoppelsalz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Versetzt man eine heisse salzsaure Lösung der β -Base mit überschüssigem Platinchlorid, so scheidet sich sofort, und beim Erkalten zunehmend, ein gelber blättrig krystallinischer Körper aus.

Schwefelsäurockene Substanz.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	25.95	25.91 pCt.

Das Doppelsalz wird von Aether nicht gelöst, nur wenig von kaltem Alkohol, aber merklich von warmem. Wasser wirkt auch hier zersetzend.

Das Auftreten zweier isomeren Paranitrophenyldiparamidotolylmethane beweist, dass der Nitrobenzaldehyd nach Umständen auf verschiedene Orte am Kern des Paratoluidins wirkt.

Vermuthlich verdrängt und ersetzt das Radical Paranitrobenzyliden $C_6H_4(NO_2)CH\equiv$, in zwei Paratoluidinmoleculen im einen Fall je ein Wasserstoffatom, welches an einer Ortho-, im andern Fall aber je ein Wasserstoffatom, welches an einer Metastelle (Condensationsproduct mit Schwefelsäure) zur Amidogruppe vorkommt.

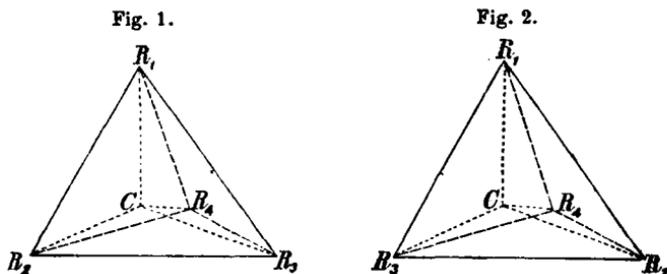
Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

675. W. Lossen: Ueber die Lage der Atome im Raum.

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Umstand, dass Joh. Wislicenus¹⁾ und van 'tHoff²⁾ die Frage nach der Lage der Atome im Raum lebhaft angeregt haben, veranlasst mich, die nachstehenden Bemerkungen zu den von ihnen vertretenen Ansichten zu veröffentlichen.

1. Unter der Voraussetzung, dass im Allgemeinen vier mit einem und demselben Kohlenstoffatom direct verbundene Atome nicht in einer und derselben Ebene liegen werden, stellt van 'tHoff die Lage der Atome in einer Molekel $C(R_1R_2R_3R_4)$ entsprechend Fig. 1 dar.



Sind die vier mit dem nämlichen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Radicale alle von einander verschieden, so können sie sich in zweierlei nicht zur gegenseitigen Deckung zu bringenden Lagen um das Kohlenstoffatom herum gruppiren; das Tetraëder Fig. 1 ist das Spiegelbild des Tetraëders Fig. 2. — Nach der van 'tHoff-Le Bel'schen Hypothese wird die optische Activität einer Verbindung durch

¹⁾ »Ueber die räumliche Anordnung der Atome etc.«; Abhandl. der Kgl. Sächs. Ges. der Wissenschaften XIV, 1 ff.

²⁾ »Dix années dans l'histoire d'une théorie«; diese zweite Auflage von »la chimie dans l'espace« kam erst in meine Hände, als meine Abhandlung geschrieben war; die Figuren in derselben entsprechen mehr denjenigen in der ersten Auflage von van 'tHoff's Schrift.