

32. D. Vorländer: Mesityloxyd und Malonsäureester.

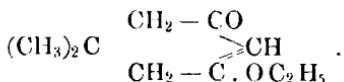
(Eingegangen am 27. Januar.)

Aus einem Referat im Chem. Centralblatt ersehe ich, dass Arthur W. Crossley Mesityloxyd mit Natriummalonester vereinigt hat¹⁾. Er erhält einen Ester als dickes, im Vacuum nicht unzersetzt destillirendes Oel, und durch Verseifung des Esters eine zweibasische Säure, $C_{16}H_{24}O_4$, welche bei 148° unter Rothfärbung schmilzt. Die Säure ist weiterhin esterifizirt, bromirt und oxydiert worden. Crossley spricht die Absicht aus, die Untersuchung fortzusetzen.

Ich bemerke hierzu, dass der Ester nichts anderes ist, als Dimethylhydroresorcylsäureäthylester (Schmp. 75°), welchen ich vor 2 Jahren beschrieben habe (Ann. d. Chem. 294, 300).

Die zweibasische Säure, $C_{16}H_{24}O_4$, ist das einbasische Dimethylhydroresorcin, $C_8H_{12}O_2$ (Ann. d. Chem. 294, 314).

Der Aethylester des Hydroresoreins hat die Constitution:



Die Oxydation mit warmer, alkalischer Permanganatlösung führt hauptsächlich zu asym. Dimethylbernsteinsäure (Ann. d. Chem. 304, 15).

Halle a. S. Chem. Laboratorium der Universität.

33. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Orthodiamine. II.

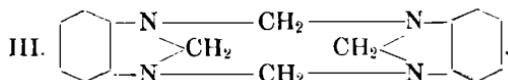
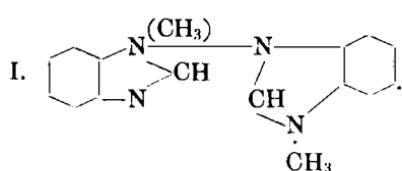
[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

H. Wreszinki und ich haben vor etwa 6 Jahren (diese Berichte 25, 2711) über diesen Gegenstand eine Mittheilung gemacht, worin auf das verschiedene Verhalten der Orthodiamine gegenüber dem Formaldehyd aufmerksam gemacht wurde. In saurer Lösung entstehen methylirte Imidazole, während in neutraler Lösung eigenthümliche Basen auftreten, welche durch Condensation von 2 Mol. des Orthodiamins mit 4 Mol. Formaldehyd sich bilden. Ueber die Constitution dieser Basen, von denen die aus Orthophenylendianin die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_1$ besitzt, wurde vermutungswise angeführt, dass vielleicht polymere Methylimidazole (s. Formel I)

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1898 99, 201.

vorliegen könnten. In Betracht zu ziehen waren aber hauptsächlich noch zwei andere Formeln (II und III).



Nach Versuchen, die ich seither mit Hrn. Dr. H. Zellner ausgeführt habe, ist die Formel I ausgeschlossen und zwar wegen der Unbeständigkeit der Salze. Diese Salze, von welchen in der ersten Abhandlung einige beschrieben wurden, sind nämlich nur in der Kälte beständig; lässt man sie an der Luft längere Zeit liegen, so tritt nach und nach Formaldehydgeruch auf. Kocht man die Basen mit verdünnter Schwefelsäure, so entweichen nicht unbeträchtliche Mengen dieses Aldehyds mit den Wasserdämpfen. Der Aldehyd konnte nach bekannten Methoden leicht identifiziert werden. Die zurückbleibende saure Flüssigkeit schied auf Zusatz von Natronlauge ein öliges Basengemenge ab, aus welchem die ursprüngliche Substanz in keiner Weise mehr zu erhalten war, dagegen entzog Äther dem Öl eine geringe Spur Orthodiamin. Hieraus erklärt sich auch die früher (l. c.) erwähnte Eisenchloridreaction. Werden nämlich diese Basen in verdünnter Salzsäure kalt gelöst, so erzeugt Eisenchlorid nur eine Gelbfärbung, aber nach kurzem Stehen werden diese Lösungen roth (Reaction der aromatischen Orthodiamine).

Durch dieses Verhalten ist Formel I ausgeschlossen, da bekanntlich die Imidazole äusserst beständige Salze geben.

Nach Formel II müssten diese Basen den Benzylidenverbindungen entsprechend sein, was nicht der Fall ist. Dahingegen bilden sich solche Körper bei der Reaction von Formaldehyd auf *o*-Diamine theils als Nebenprodukte, zuweilen auch als Hauptprodukte. So verläuft die Bildung der Base C₁₈H₂₀N₄ aus 1.3.4-Toluylendiamin und Formaldehyd, wie bereits früher bemerkt wurde, sehr glatt, während beim *o*-Phenylendiamin die Ausbeute an C₁₆H₁₆N₄ unbefriedigend ist, da sich stets beträchtliche Mengen amorpher Niederschläge abscheiden, die in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Unter Umständen bilden diese amorphen Körper, welche beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Aldehyd und Base zum Theil wieder leicht gespalten werden, das Hauptproduct. Diese Substanzen gehören also den sog. Schiff'schen Basen an.

Für die krystallisirten Basen der Reaction dürfte sonach Formel III am meisten den Thatsachen entsprechen. Sie erklärt die grosse Beständigkeit derselben gegen Reductionsmittel, sie lagern nämlich in keiner Weise Wasserstoff an, ohne dass das Molekül zerstört wird. Natrium oder Kalium in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung blieben ohne Einwirkung. Dies spricht sehr gegen Formel II, da ich früher gezeigt habe, dass die Benzylidenverbindungen sehr leicht Wasserstoff addiren. (Ann. d. Chem. 242.) Gegen Jodalkyle verhalten sich die vorliegenden Basen tertiar, sie addiren 2 Mol. Jodmethyl oder Jodäthyl zu Verbindungen, die mittels Aether krystallisch abgeschieden werden.

Zum Schluss sei bemerkt, dass kürzlich (diese Berichte 31, 3254) C. A. Bischoff die analoge Base aus Formaldehyd und Aethylen-diamin beschrieben hat und derselben die der Formel III entsprechende Constitution zuertheilt.

34. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 25. Januar.)

Vor längerer Zeit (diese Berichte 20, 2476) wurde von E. Hepp und mir mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin eine äusserst komplexe Reaction stattfindet, bei der eine interessante explosive Verbindung entsteht, die wir als *p*-Diazophenylhydroxylamin betrachteten. Alle Versuche, daraus das Phenylhydroxylamin zu gewinnen, sind gescheitert. Da letztere Substanz inzwischen Dank der schönen Arbeiten von A. Wohl und E. Bamberger bekannt geworden ist, so waren diese Bemühungen gegenstandslos geworden, und die Reaction des Nitroso-phenylglycins mit alkoholischer Salzsäure verdient nur noch ein historisches Interesse. Ich begnüge mich daher, hier nur einige Erfahrungen anzuknüpfen, welche ich im Verein mit H. Melzer und K. Demeler über die merkwürdige Reaction gesammelt habe.

Zunächst sei bemerkt, dass alle Versuche, die Diazoverbindung in reichlicherer Ausbeute zu erhalten, gescheitert sind. Mehr als 15—20 pCt. wurden nie erhalten. Ebenso hatten Versuche mit Homologen des Nitrosophenylglycins keinen Erfolg. Das *p*-Tolylglycin-nitrosamin z. B. spaltet mit alkoholischer Salzsäure glatt die Nitroso-gruppe ab, es bildet sich *p*-Tolylglycin zurück, während daneben auch etwas Tolylglycinäthyläther entsteht. Ferner führten Versuche mit Nitrosophenylglycinäther und alkoholischer Salzsäure zum selben