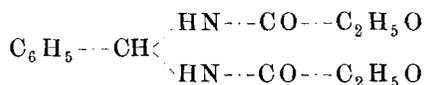


Verschwinden bringt. Das Reactionsprodukt ist schwer löslich in kaltem Alkohol, in heissem sehr leicht, und krystallisirt beim Erkalten heraus; schöner krystallisirt scheidet es sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten nach Zusatz kochenden Wassers. Es bildet alsdann eine schöne, weisse, seidenglänzende Krystallmasse, die völlig geruchlos ist. Die Analyse ergab, dass die Verbindung den übrigen analog ist:



Verbrennung und Stickstoffbestimmung sprechen dafür. Bei vorsichtigem Erhitzen ist sie unzersetzt sublimirbar, sie schmilzt bei 171°. Ihr Dampf verbrennt mit leuchtender Flamme. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt sofort der Bittermandelölgeruch auf, der ihre Zersetzung anzeigt.

Die Resultate dieser Versuche liessen es von Werth erscheinen, wie die Aldehyde, so auch die Urethane in der Reaction zu vertauschen. Es sind bereits Versuche nach verschiedener Richtung hin, namentlich auch mit dem Xanthogenamid, dessen Verbindungen mit Valeral und Crotonchloral z. B. schon in grösserer Menge erhalten wurden, vorgenommen. Urethylan und Amylurethan wurden gleichfalls in den Kreis der Untersuchung gezogen. Für aromatische Urethane, vielleicht auch für die Aether anderer Aminsäuren, lassen sich der Wahrscheinlichkeit nach ähnliche Producte erwarten. Interessant wird es auch sein, zu untersuchen, in welcher Weise sich Aldehyde, wie die salicylige Säure, Furfurol und andere, verhalten werden. Methylal liefert vermuthlich die einfachste Verbindung der Fettreihe. Kurz, es scheint auch hier eine allgemeine Reaction vorzuliegen, die eine weitgehende Ausarbeitung gestattet, deren weitere Ergebnisse ich in möglichst kurzer Frist der Gesellschaft vorzulegen gedenke.

Berlin, Friedrichs-Werdersche Gewerbeschule.

185. Eugen Demole: Ueber das Oxäthentoluidin.

(8. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 19. April.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich in diesen Berichten¹⁾ das Oxäthenanilin, welches durch Vereinigung von Aethylenoxyd und Anilin entsteht.

Im Folgenden will ich nun über das Oxäthentoluidin und einige seiner Derivate berichten.

¹⁾ VI, 1024.

I. Oxäthentoluidin.

Man bringt moleculare Mengen Aethylenoxyd und Paratoluidin in ein dann zu verschliessendes Matras und erhitzt auf 100° . Bei dieser Temperatur geht die Vereinigung in einigen Stunden vor sich, während sie bei der gewöhnlichen Temperatur des Laboratoriums 3 bis 4 Tage braucht. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so geht im Anfange ein wenig Wasser über, welches einer Wasserabspaltung aus der gebildeten Base seinen Ursprung verdankt. Das Thermometer steigt dann bis auf 270° und bleibt bis gegen 290° ziemlich lange stationär; ein zweiter fester Punkt liegt wieder bei 340° , und darüber hinaus destillirt noch eine beim Erkalten krystalinisch erstarrende Substanz. Die erste Portion ($270-290^{\circ}$) liefert, der fractionirten Destillation unterworfen, nach 5—6 Destillationen ein bei $286-288^{\circ}$ siedendes Produkt, welches nach dieser Reinigung beim Erkalten krystallisirt. Seine Analyse führte zu der Bruttoformel $C_9H_{13}NO$. — Sobald es nicht rein ist, tritt die Krystallisation gar nicht oder erst mit der Zeit ein.

Die Krystalle stellen weisse, seidenartige, dicht gedrängte Büschel dar und schmelzen bei 37° . Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich der Körper gleich dem Anilin rasch gelb. Er ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, und sogar von Wasser wird er in nicht unerheblicher Menge gelöst. Er ist ferner eine starke Base und vereinigt sich mit Säuren unter bedeutender Wärmeentwicklung.

Sein Chlorhydrat ist zerfiesslich.

Auf Zusatz von concentrirter Platinchlorid-Lösung fällt ein dunkelbraunes Oel, aus dem sich beim Verdunsten im Vacuum hellbraune, nicht sehr regelmässig ausgebildete Krystalle ausscheiden, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol sehr rein zu erhalten sind.

Nachdem dieselben bei 100° getrocknet waren, lieferten sie bei der Verbrennung Werthe, die zur Formel $2(C_9H_{13}NOHCl)PtCl_4$, Oxäthentoluidinchlorid-Platinchlorid, führten.

Diese Verbindung ist sehr beständig; man kann sie ohne Zersetzung mit Wasser und Alkohol kochen, was bei dem Oxäthenanilinchlorid-Platinchlorid nicht der Fall ist. In Wasser ist sie ziemlich löslich, wenig dagegen in kaltem Alkohol, während heisser Alkohol sie auflöst und beim Erkalten in Form eines hellrothen Pulvers wieder ausfallen lässt, welches sich als die sehr reine Verbindung zeigt. Bei $147-148^{\circ}$ tritt Schmelzen unter Zersetzung ein.

Das Oxäthentoluidinoxalat $C_2H_2O_4(C_9H_{13}NO)_2$ wird in Gestalt kleiner, prismatischer Krystalle oder weisser Büschel erhalten. Man gewinnt es, indem man die Base mit wässriger Oxalsäurelösung sättigt. Bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit bilden sich die

Krystalle, und man reinigt sie dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie sind in Wasser sehr löslich, weniger in kaltem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $121-122^{\circ}$. Werden sie längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so tritt Zersetzung ein, die durch höhere Temperatur beschleunigt wird. Es entwickeln sich CO , CO_2 und H_2O , und es bleibt eine Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zum Theil fest wird. Diese Flüssigkeit lieferte nach der Rectification ein Produkt vom Siedepunkt $286-288^{\circ}$, welches wieder mit Oxalsäure gesättigt, ein bei $121-122^{\circ}$ schmelzendes Oxalat ergab. Nach dieser bei $286-288^{\circ}$ destillirenden Flüssigkeit ging eine andere bei 340° siedende Flüssigkeit über, die beim Erkalten krystallisirte. Umkrystallisirt schmolz die Substanz bei $189-190^{\circ}$. Sie ist identisch mit einem durch Wasserverlust aus dem Oxäthentoluidin entstehenden Produkt, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Das Oxalat des Oxäthentoluidins giebt also unter dem Einfluss der Wärme wieder einen Theil der ursprünglichen Base und ein Entwässerungsprodukt derselben.

Das saure Sulfat des Oxäthentoluidins, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$, ist in Wasser sehr löslich, etwas weniger in Alkohol. Es krystallisirt in farblosen Prismen, welche bei $110-111^{\circ}$ schmelzen und sich dann zersetzen.

Einwirkung von CH_3J auf das Oxäthentoluidin.

Um darzuthun, dass in der eben beschriebenen Base noch ein durch Alkoholradicale ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden ist, erhitze ich dieselbe im geschlossenen Rohre mit CH_3J zu gleichen Molecülen auf 50° . Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, unter starker Wärmeentwicklung, und die Masse wird sehr dick, krystallisirt aber beim Erkalten nicht. Ich schaffte den Ueberschuss von CH_3J durch Erwärmen fort und behandelte mit concentrirter Kalilauge, worauf sich ein braun gefärbtes Oel ausschied, welches ich zu wiederholten Malen mit Wasser wusch, dann trocknete und destillirte. Der Siedepunkt des Methyloxäthentoluidins scheint zwischen 290 und 300° zu liegen, doch habe ich ihn nicht genau bestimmt. Es besitzt einen angenehmen Geruch und ist ziemlich dünnflüssig. Es krystallisirt nicht.

Mit HCl und PtCl_4 lieferte es eine Verbindung, die aus Wasser umkrystallisirt wurde und aus rothbraunen, sehr zerbrechlichen Büscheln bestand. Nach dem Trocknen bei 100° wurde sie der Analyse unterworfen; dieselbe führte zur Formel: $2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$, Methyloxäthentoluidinchlorid-Platinchlorid.

Diese Verbindung ist in Alkohol viel löslicher, als die entsprechende des Oxäthentoluidins, was eine leichte Trennungsmethode an die Hand giebt.

Einwirkung von CH_3J auf das Methyloxäthentoluidin.

Das Methyloxäthentoluidin erwärmt sich schwach in Berührung mit CH_3J . Ich erhitzte ein Gemenge beider Körper einen Tag lang auf 100° . Beim Erkalten wurde die Masse sehr dickflüssig, ohne indessen zu krystallisiren. Darauf wurde CH_3J durch Erwärmen verjagt und mit Kali behandelt. Dieses scheidet ein Oel aus, das sich in Berührung mit ihm nicht verändert, aber in Wasser sehr löslich ist. — Ich konnte es nicht zum Krystallisiren bringen. — Ich trennte es dann von der Kalilauge, sättigte mit CO_2 , entfernte das Wasser durch Abdampfen und nahm mit Alkohol auf. Diese alkoholische Lösung hinterliess beim Abdunsten ein nicht krystallisirbares Jodür, das nicht ohne Zersetzung destillirte und in Wasser und Alkohol sehr löslich, in Aether dagegen unlöslich war.

Unter gelindem Erwärmen mit feuchtem Ag_2O behandelt, zersetzte sich dieses Oel schnell. Es entstand Silberjodid und eine sehr starke Base, die ich mit Wasser aufnahm. Sie zog Kohlensäure aus der Luft an und brauste mit Säuren.

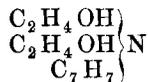
Sie wurde mit Salzsäure gesättigt und mit Platinchlorid und heissem Alkohol behandelt, aus dem sich beim Erkalten rubinrothe, sehr glänzende und harte, warzenförmige Krystalle ausschieden. Die Analyse derselben wies auf die Formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$, d. h. Dimethyltolylloxäthenammoniumchlorid-Platinchlorid.

Diese Verbindung ist in Wasser und heissem Alkohol sehr löslich.

Goldchlorid lieferte unter denselben Verhältnissen prächtige, gelbe, sehr zarte Büschel, in Wasser sehr wenig, in Alkohol ziemlich löslich, welche ein Dimethyltolylloxäthenammoniumchlorid-Goldchlorid $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ONClAuCl}_3$ vorstellen.

II. Dioxäthentoluidin.

Bei Gelegenheit der Destillation der ersten Base fing ich zwischen 340 und 350° eine äusserst dickflüssige Substanz auf, die ich dann durch Destillation zu reinigen suchte. Mit 3 Gr. derselben nahm ich gegen 15 Destillationen vor und erhielt so zuletzt einen Körper, der bei 338 — 340° siedete, und dessen Analyse zu der Formel



führte.

Er stellte eine farblose, sehr dicke, nicht krystallisirende und unverändert destillirbare Flüssigkeit vor, die sich an der Luft ziemlich schnell bräunt. Diese Base ist in Alkohol weniger löslich, als die vorige. Sehr leicht löst sie sich in Säuren, und die entstehenden Salze scheinen sämmtlich ziemlich löslich zu sein.

Das Dioxäthentoluidinchlorid-Platinchlorid,



erhält man auf die gewöhnliche Weise in Gestalt glänzender, ockerfarbener Flitter, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol sehr rein zu gewinnen sind. — Diese Verbindung ist in Alkohol viel löslicher, wie die entsprechende des Oxäthentoluidins, von welcher es dadurch leicht zu trennen ist. Es schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°.

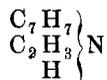
III. Entwässerungsprodukt des Oxäthentoluidins.

Bei der Destillation des Oxäthentoluidins ging gegen 360° eine gelbe Flüssigkeit über, die beim Erkalten krystallisirte. Die Substanz schmolz von 172—180°. Der fractionirten Krystallisation unterworfen, lieferte sie zwei verschiedene Produkte. Das erstere schmolz bei 155—160° und löste sich leicht in warmer Salzsäure; beim Erkalten schieden sich farblose oder bräunlich gefärbte Nadeln aus. Die Lösung des Chlorhydrats wurde durch Platinchlorid gefällt. Nichtsdestoweniger konnte ich keine hinreichende Quantität dieser Verbindung gewinnen, um sie weiter zu studiren. Ich will nur noch bemerken, dass sie stark ausgesprochene basische Charaktere zeigt.

Das zweite, in Alkohol äusserst unlösliche Produkt schmolz bei 189—190°. Aus Benzol krystallisirt, gab es perlmutterglänzende, wenig regelmässige Krystalle, deren Analyse zu der Formel $C_9H_{11}N$ führte.

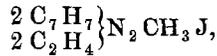
Dieser Körper ist identisch mit dem durch Destillation des Oxäthentoluidinoxalats gewonnenen. Indem ich das Oxäthentoluidin 2 bis 3 Stunden für sich unter Luftzutritt auf eine Temperatur von 280° erhitzte, bildete sich Wasser und eine kleine Menge der in Alkohol unlöslichen und bei 189—190° schmelzenden Verbindung.

Wurtz¹⁾ hat denselben Körper durch Einwirkung des Toluidins auf das Chlorhydrin des Glycols im geschlossenen Rohre bei ziemlich hoher Temperatur erhalten. Er nennt ihn Vinyltoluidin und giebt ihm die Formel:



Es schien mir nicht sehr wahrscheinlich, dass diese Constitution die richtige sei, und um mich davon zu überzeugen, liess ich auf diese Verbindung einen Ueberschuss von CH_3J bei 100° im geschlossenen Rohre einwirken. Beim Lösen in Alkohol und Abdampfen desselben erhielt ich prachtvolle dunkelrothe Krystalle, die ein fast farbloses Pulver lieferten. Diese Verbindung wird durch Kali nicht zerlegt; sie enthält Jod. Die C- und H-Bestimmungen führten zu der Formel:

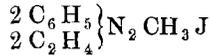
¹⁾ Compt. rend. LVIII, No. 28, p. 1504.



Jodid des Methyl-diäthylenditolyldiaminammoniums.

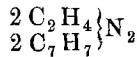
Bei Einwirkung von feuchtem Ag_2O tritt schnelle Zersetzung unter Abscheidung von AgJ und Bildung einer sehr starken Base ein.

Ich will hier daran erinnern, dass Hofmann¹⁾ indem er Aethylbromid auf Anilin einwirken liess, eine Base von der Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ erhielt, welche, mit CH_3J behandelt, das Jodid:

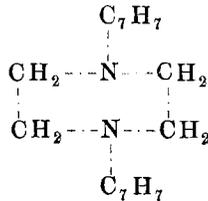


lieferte, ein niederes Homologes des von mir erhaltenen Jodids.

Diese Thatsachen führen dazu, für das Wurtz'sche Vinyltoluidin die Constitution eines tertiären Diamins:

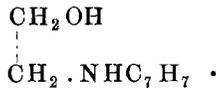


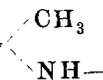
oder



anzunehmen.

Es ergibt sich aus dieser Untersuchung, dass dem Oxäthentoluidin wohl in Wirklichkeit die Constitution:



zukommt, nach der das Radical C_6H_4  eine Hydroxylgruppe des

Glycols ersetzt. Diese Base besitzt in der That noch ein durch CH_3 ersetzbares H-Atom, und die neue resultirende Base kann nochmals CH_3J fixiren und so das Jodid eines quaternären Ammoniums liefern. — Ueberdies entsteht aus dem Oxäthen durch Wasserabspaltung ein tertiäres Diamin.

¹⁾ Ann. de chim. et phys. (3) LIV, p. 206.