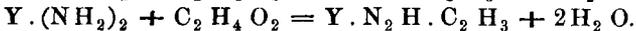
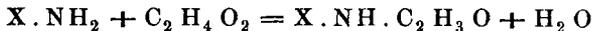


190. A. Ladenburg: Derivate von Diaminen.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Eine im letzten Heft der Berichte (S. 466) erschienene Abhandlung von Hübner und Rudolph veranlasst mich, aus einer grösseren noch nicht beendeten Untersuchung, deren Zweck später erörtert wird, Einiges mitzutheilen, was mit den dort angegebenen Resultaten im Zusammenhang steht.

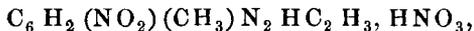
Die Dehydracet- oder Aethenylverbindungen sind bisher entweder aus den Nitroderivaten der Acetamine durch Reduction oder aus den letzteren durch Behandlung mit Chlorphosphor gewonnen worden. Ich habe gefunden, dass sie mit Leichtigkeit aus den Diaminen dargestellt werden können, wenn man diese einige Zeit mit Eisessig kocht und dann abdestillirt, also die Methode befolgt, welche bei den Monaminen zu deren Acetderivaten führt. Man hat:



Aus dem bei 99° schmelzenden Orthophenylendiamin habe ich auf diese Weise das Aethenylphenylendiamin $C_6 H_4 \cdot N_2 H \cdot C_2 H_3$ gewonnen, das bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt und dessen Schmelzpunkt ich zu 175° gefunden habe. (Hübner giebt 170° an.)

Das Paraorthotoluyldiamin¹⁾ (nach jetzt gebräuchlicher Nomenclatur Parametatoluyldiamin) vom Schmelzpunkt 89° liefert ebenso behandelt das Aethenyltoluyldiamin, welches Hobrecker schon vor einigen Jahren aus dem Nitroacetoluid gewonnen hat²⁾. Ich habe den Schmelzpunkt desselben zu 196—198° gefunden, während Hobrecker 203° angiebt. Was derselbe über die Schwierigkeit bei der Analyse sagt, kann ich nicht bestätigen, ich habe gut stimmende Zahlen erhalten.

Von beiden Verbindungen habe ich einige Derivate untersucht. Hier will ich nur erwähnen, dass das Aethenyltoluyldiamin durch verdünnte Salpetersäure in ein Nitrat $C_6 H_3 CH_3 N_2 H \cdot C_2 H_3 \cdot HNO_3$ verwandelt wird, das aus heissem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt, während es durch rothe, rauchende Salpetersäure ein Nitrosubstitutionsprodukt dieses Salzes liefert von der Formel



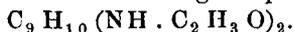
das in kochendem Wasser sehr leicht löslich ist, daraus in weissen Nadeln krystallisirt und bei 183—185°, ohne zu schmelzen, zerlegt wird.

Auch ich war wie Hübner davon betroffen, dass gerade in der Reihe, die wir Orthoverbindungen nennen und von denen wir, allerdings ohne zwingende Gründe, annehmen, sie seien 1. 2, innere Con-

¹⁾ Vergl. Beilstein und Kuhlberg Liebigs Annalen CLVIII, 351.

²⁾ Diese Berichte Bd. V.

densationen so leicht stattfinden können. Die Frage, ob derartige Vorgänge nicht auch in der Metareihe auftreten, habe ich dadurch zu entscheiden gesucht, dass ich das Aethenylmesitylendiamin zu gewinnen strebte. Zu diesem Zweck erhitzte ich Mesitylendiamin mit Eisessig und destillirte nach einigen Stunden. Dabei tritt aber theilweise Zersetzung ein, und man erhält keinen leicht zu reinigenden Körper. Besser verfährt man hier so, dass man nach der Destillation der Essigsäure den Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich eine aus weissen Nadeln bestehende, in Alkohol schwer lösliche Verbindung abscheidet. Diese lässt sich unzersetzt sublimiren und destilliren, ihr Schmelzpunkt liegt über 300° ; in Wasser scheint sie fast gar nicht löslich, ebensowenig in verdünnter Salzsäure; sie liefert keine Salze, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel



Sie ist also Mesitylenacetdianin und keine Aethenylverbindung.

Allerdings weist dies auf einen Zusammenhang zwischen sogenannter Stellung der Seitenketten und deren Verknüpfung hin, wie eine solche zuerst von Gräbe angenommen wurde, wenn auch, wie ich glaube, damals ziemlich willkürlich. Selbst heute scheint es mir verfrüht, die wenigen in dieser Beziehung vorliegenden Thatsachen zum Ausgangspunkt eingehender Speculationen zu machen. Man sollte nie vergessen, dass unsere Structurformeln über die Lagerung der Atome nichts aussagen, dass wir nicht einmal scharf zu definiren im Stande sind, was wir unter Valenz verstehen. Gern gebe ich deshalb Hübner zu, dass es bei der Festsetzung der Nomenclatur zweckmässig ist, sich auf einen empirischen Standpunkt zu stellen und dabei zunächst abzusehen von der eigentlichen „Ortsbestimmung“, für welche bisher nur sehr wenig sichere Anhaltspunkte vorliegen ¹⁾. Doch bin ich sehr wenig geneigt, auf den von ihm gemachten speciellen Vorschlag einzugehen, da mir dieser der Willkür zu weiten Spielraum lässt. Ich glaube, dass in dieser Beziehung der richtige Weg bereits betreten ist. Man geht von 3 wohlcharakterisirten Bisubstitutionsderivaten aus und sucht damit alle andern durch geeignete, möglichst einfache Reactionen zu verknüpfen. Dass dabei Irrthümer vorgekommen sind, lag nur an dem Bestreben, das Prinzip weiter auszudehnen, als durch streng festgestellte Thatsachen zweckmässig war. Deshalb aber das Prinzip aufzugeben, scheint mir nicht angebracht, namentlich da ich nicht glaube, dass der Hübner'sche Vorschlag irgend welche Vortheile ihm gegenüber besitzt.

¹⁾ Vergl. meine Abhandlung in Liebig's Annalen CLXXII, 350.