

und dem Siedepunkt 252⁰) durch Oxydation mit Leichtigkeit in Chinon übergeht¹⁾. Oxydationsmittel wirken auch in der That mit Heftigkeit auf das Xylendiamin ein; es entstehen tief braunroth gefärbte Flüssigkeiten, allein es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob sich aus denselben ein Chinon isoliren lässt.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass ein anderes Diamidoxylol bereits bekannt ist; es wurde von Luhmann²⁾ und später genauer von Fittig, Ahrens und Mattheides³⁾ beschrieben. Man hat es durch vollständige Reduction aus dem bei 93⁰ schmelzenden Dinitroxylol erhalten. Durch seinen Schmelzpunkt (152⁰) ist es hinlänglich von dem aus dem Xylidin dargestellten Körper unterschieden.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche, die ich weiter fortzusetzen gedenke, hat mich Hr. Joseph Conen mit eben so grossem Eifer als Geschick unterstützt; ich bin demselben für seine werthvolle Hülfe zu bestem Danke verpflichtet.

343 A. W. Hofmann: Oxydation aromatischer Acetamine mittelst Kaliumpermanganat.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCI.)

Im Laufe einer eingehenderen Untersuchung der isomeren Xylidine, deren Erstlingsergebnisse der Gesellschaft gleichzeitig vorliegen, mussten nacheinander die verschiedenen Reactionen studirt werden, mittelst deren sich diese Monamine entweder auf bekannte und, was ihre Stellung im Systeme anlangt, wohl erforschte Körper oder wenigstens auf Substanzen zurückführen liessen, welche man, von solchen bekannten Körpern ausgehend, auf einfachen Wegen erreichen konnte. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Verhalten der Monamine zu Oxydationsmitteln einer erneuten Prüfung unterworfen.

Lässt man Kaliumpermanganat direct auf Anilin einwirken, so wird bekanntlich der Wasserstoff der Amidgruppe oxydirt und die Fragmente zweier Molecule treten zu Azobenzol zusammen. Aehnliches ist bei dem Toluidin beobachtet worden. Nach einigen vorläufigen Versuchen vollzieht sich auch bei dem Xylidin die Reaction in diesem Sinne. Wie aber, wenn man statt der Amine die acetylrten Derivate derselben zu oxydiren versuchte?

Es ist allbekannt, dass sich diese Verbindungen in erwünschter Weise chloriren, bromiren und nitriren lassen, während die Amine

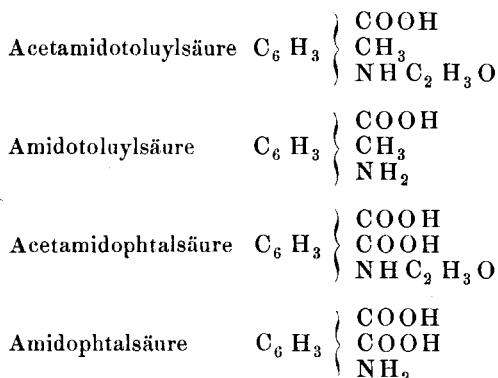
¹⁾ Hofmann, R. Soc. Proc. XII, 639.

²⁾ Loc. cit. sup.

³⁾ Loc. cit. sup.

selbst, der Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure unterworfen, sehr tiefgreifende Veränderungen erleiden. War es nicht wahrscheinlich, dass die Acetgruppe die Stabilität dieser Verbindungen auch unter dem Einflusse oxydirender Agentien erhöhen werde?

Je höher gegliedert ein Amin, um so mannichfacher die Reihe der Verbindungen, welche durch Oxydation entstehen kann. Bei der Oxydation des Acetylidids liessen sich, je nachdem sich die Oxydation auf eine oder zwei Methylgruppen erstreckte, je nachdem die Acetylgruppe dem Oxydationsproducte verblieb oder während des Processes als Essigsäure austrat, folgende Säuren erwarten:



Aus dieser Reihe ist bisher allerdings nur ein Glied, die Acetamidophtalsäure, wirklich erhalten worden, allein die bereits beobachteten Erscheinungen deuten unzweideutig darauf hin, dass es sich nur darum handelt, die Arbeit in grösserem Maassstabe auszuführen, um auch zu den übrigen Gliedern zu gelangen.

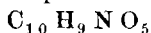
Zum Versuche diene das schon in einem früheren Aufsätze mehrfach erwähnte Acetylidid vom Schmelzpunkt 127—128°. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung dieses Körpers mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat, bis sich eine neu zugesetzte Portion erst nach einiger Zeit entfärbt, so giebt sich die Bildung einer Säure alsbald zu erkennen, wenn man zu der von dem Hyperoxyd abfiltrirten schwach alkalisch gewordenen Flüssigkeit Salzsäure setzt; augenblicklich scheidet sich eine weisse, krystallinische Masse aus, welche sich in Ammoniak oder verdünnter Natronlauge mit Leichtigkeit wieder auflöst. Allein die so gewonnene Substanz scheint ein Gemisch verschiedener Säuren zu sein, wahrscheinlich — hierfür sprechen einige Verbrennungen — von Acetamidotoluylsäure und Acetamidophtalsäure. Es gelingt aber, eine Scheidung zu bewerkstelligen, wenn man nach der Oxydation die Lösung mit Kupferacetat versetzt; alsdann fällt ein unlösliches, hellblaues Kupfersalz, während die blaugefärbte Lösung ein anderes Salz enthält, dessen Säure durch die Einwirkung einer

Mineralsäure ausgeschieden wird. Suspendirt man das unlösliche Kupfersalz nach dem Waschen in Wasser und zerlegt es dann mit Schwefelwasserstoff, so scheiden sich aus der über dem Kupfersulfid stehenden Flüssigkeit Krystalle ab; eine weitere Menge erhält man durch Auskochen des Sulfids mit Alkohol.

Die so gewonnene Säure ist äusserst schwer löslich selbst in siedendem Wasser, sie ist leichter löslich in Alkohol. Aus einer siedenden Mischung beider lässt sie sich in schönen, kleinen, weissen Krystallen erhalten. Die Säure schmilzt leider nicht ohne Zersetzung — diese erfolgt zwischen 270 und 280° — so dass man auf dieses wichtige Kriterium der Reinheit verzichten musste. Das zur Analyse zu verwendende Präparat konnte daher nur durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Analyse ergab, dass sich die in Rede stehende Substanz einfach durch Oxydation der beiden in dem Xylidin vorhandenen Methylgruppen gebildet hatte; das in der Amidgruppe befindliche Acetyl war durch den Oxydationsprocess nicht verändert worden.



Die Formel der Acetamidophtalsäure



verlangt folgende Werthe:

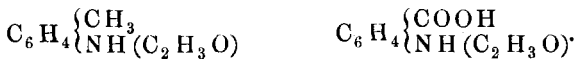
	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	53.81	53.65	53.62	—
H ₉	9	4.04	4.50	4.26	—
N	14	6.27	—	—	6.42
O ₅	80	35.88	—	—	—
	223	100.00			

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Acetgruppe aus dieser Säure zu entfernen, um eine Amidophtalsäure zu gewinnen. Die Säure lässt sich längere Zeit mit concentrirter Salzsäure kochen, ohne sich zu verändern. Schliesst man sie mit Salzsäure ein, so geht auch bei 120° noch keine Umsetzung vor sich. Bei höherer Temperatur, in der Nähe von 200°, erfolgt nun allerdings Zersetzung, allein nicht mehr in der erwünschten einfachen Form. Erheblicher Druck in den Röhren, von Kohlensäure herrührend, deutet eine tiefer gehende Umbildung an. Das Product scheint eine Amidobenzoësäure zu sein; in einzelnen Fällen hatte sich sogar etwas Anilin gebildet. Man kann sich vorstellen, dass die in erster Instanz gebildete Amidophtalsäure sich unter Abspaltung eines oder zweier Molecule Kohlensäure weiter zersetzte. Ich habe mir vorgenommen später, wenn mir grössere Mengen der Acetamidophtalsäure — die Ausbeute ist gering, da offen-

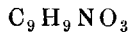
bar erhebliche Mengen Acetylidid vollständig verbrannt werden — zu Gebote stehen, diese Reaction noch einmal etwas eingehender zu studiren.

Auch der Versuch, das erste Oxydationsproduct des Acetylidids, die Acetamidotoluylsäure und daraus die Amidotoluylsäure zu gewinnen, hat bis jetzt nicht gelingen wollen. Versetzt man eine abgewogene Menge des Xylidids mit etwa der Hälfte von Permanganat, welche zur Erzeugung der Acetamidophtalsäure nöthig ist, so bleiben beträchtliche Mengen des Xylidids unangegriffen, und man erhält eine Säure, welche sich von der Acetamidophtalsäure wesentlich, zumal durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, unterscheidet. Ich halte diesen Körper für die gesuchte Acetamidotoluylsäure; die Reindarstellung ist aber wesentlich durch den Umstand erschwert, dass auch diese Säure keinen Schmelzpunkt zeigt. Zur näheren Feststellung der Natur dieses Oxydationsproductes sind daher noch weitere Versuche nöthig.

Die Lückenhaftigkeit dieser Resultate ist Veranlassung gewesen, die Reaction, um die es sich hier handelt, unter einfacheren Bedingungen zu wiederholen. Oxydirte sich das Acetoluidid in ähnlicher Weise, so musste eine Acetamidobenzoësäure entstehen, aus welcher man eine bekannte Amidobenzoësäure zu erhalten hoffen durfte. Dies hat sich denn auch bestätigt. Behandelt man das Oxydationsproduct des Acetparatoluidids (Schmelzpunkt 145°) mit Kupferacetat, so gewinnt man aus dem Kupferniederschlag mittelst Schwefelwasserstoff eine in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Säure, welche in schönen Nadeln krystallisirt. Diese bei ungefähr 250° , allerdings unter partialer Zersetzung, schmelzende Säure ist in der That Acetamidobenzoësäure, entstanden durch Oxydation der Methylgruppe in dem Toluidin.



Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	60.34	60.20	60.51
H ₉	9	5.03	5.47	5.10
N	14	7.82	—	—
O ₃	48	26.81	—	—
	179	100.00.		

Das Ammoniumsalz der Säure liefert mit Silberacetat einen krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser ziemlich löslich ist. Aus siedendem Wasser wurden feine, oft zolllange Nadeln erhalten.

Der Formel



entsprechen:

	Theorie	Versuch
Silber	37.76	37.75.

Die Acetamidobenzoësäure ist isomer mit der Hippursäure; noch näher steht sie der von Forster¹⁾ entdeckten Acetometamidobenzoësäure, welche sich bei der Behandlung von metamidobenzoësaurem Zink mit Chloracetyl bildet.

Die aus dem Acetoluidid durch Oxydation dargestellte Säure begiebt sich der Acetylgruppe viel leichter als das entsprechende Derivat des Acetylids. Man braucht in der That nur einige Zeit mit Salzsäure zu kochen, um salzsaure Paramidobenzoësäure zu erhalten. Die aus der salzsauren Verbindung gewonnene Paramidobenzoësäure zeigte den bekannten Schmelzpunkt 186—187°.

Die Möglichkeit, die acetylrten Derivate der aromatischen Basen durch Kaliumpermanganat in entsprechende Amidosäuren überzuführen, dürfte für die Untersuchung der höheren Homologen des Anilins und zumal auch für andere organische Basen von einigem Interesse werden. Schon heute will ich anführen, dass sich auch das Acetderivat des Mesidins mit Leichtigkeit durch Kaliumpermanganat oxydiren lässt. Was hier zu erwarten steht, ist durch die Theorie unzweifelhaft angedeutet.

Eine Schwierigkeit, welche der Oxydation mit Kaliumpermanganat anhaftet ist diese, dass in der Regel eine erhebliche Menge der Substanzen vollständig verbrannt wird, so dass man verhältnissmässig geringe Ausbeuten erhält.

Schliesslich mag hier noch darauf hingewiesen werden, dass andere als Acetyl-derivate der Amine von dem Kaliumpermanganat ebenfalls mit Leichtigkeit angegriffen werden. Die HH. Scheele und Townsend Austen haben im biesigen Laboratorium bereits ähnliche Versuche mit dem Aethenyltoluylendiamin des Hrn. Hobrecker, Hr. Michael mit dem Phtalsäure-Derivate des Toluidins angestellt; ich selber beschäftige mich mit der Oxydation von Sulfoharnstoffen und Senfölen. Schon jetzt lässt sich mittheilen, dass sich in diesen Reactionen zahlreiche neue Verbindungen bilden, deren Studium indessen noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gekommen ist.

Auch bei den in dieser Note beschriebenen Versuchen habe ich mich der sehr dankenswerthen Hülfe des Hrn. Joseph Conen zu erfreuen gehabt.

¹⁾ Forster, Chem. Soc. Qu. J. XIII, 225.