

Das Asparagin behält die Activität bei in seinen Salzen, auch in der abgeleiteten Asparaginsäure und Aepfelsäure, büsst dieselbe jedoch ein bei Umwandlung in Malein- und Fumarsäure (Pasteur), sowie bei der in Bernsteinsäure (van't Hoff).

Utrecht, Thierarzenei-Schule, 3. August.

407. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

(Mittheilung aus dem chem. Institut d. Akad. d. Wissensch. in München.)
(Eingegangen am 11. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

I. Phtalëin des Monobromdimethylanilins.

In meiner letzten Notiz über das Phtalëin des Dimethylanilins wurde bereits erwähnt, dass es mir nicht gelang, durch Bromiren daraus ein geeignetes Produkt zu erhalten. Wegen des Interesses, welches gerade die Bromderivate der Phtalëine seit Entdeckung des Eosins beanspruchen, habe ich diesen Gegenstand wieder aufgenommen und ist es mir auch auf einem anderen Wege gelungen, zu gut charakterisirten Bromderivaten auch für die Phtalëine tertiärer Basen zu gelangen.

Anstatt das Phtalëin des Dimethylanilins zu bromiren, bin ich vom bromirten Dimethylanilin ausgegangen, woraus ich vermittelst Phtalsäurechlorid einen blauen Farbstoff erhielt, den man nach Analyse und Eigenschaften als das Phtalëin des Monobromdimethylanilins ansprechen muss.

Das Metanobromdimethylanilin wurde in jüngster Zeit von Ad. Weber (diese Ber. X, 763) dargestellt und lässt sich nach der dort beschriebenen Methode leicht in beliebigen Quantitäten erhalten. Erhitzt man nun Phtalsäurechlorid mit Monobromdimethylanilin, so geht die anfangs braune Masse alsbald durch Gelbgrün in Blaugrün zuletzt in Blauviolett über. Man kocht mit Wasser aus, löst die blauviolette Masse in Alkohol und fällt das salzsaure Salz mit Aether. Der mit Aether ausgewaschene Niederschlag wird dann aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man körnige Krystalle, während die alkoholische Lösung das Salz in federförmig vereinigten, stahlblauen Nadelchen auskrystallisiren lässt. Die Analyse bestätigt die erwartete Formel $C_{24}H_{23}Br_2N_2O_2, HCl$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	50.8 pCt.	50.4 pCt.
H	4.06 -	4.3 -
N	4.9 -	5.1 -

Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, sowie Eisessig, schwer in Wasser. In conc. Säuren löst er sich mit

rothgelber Farbe. Aus der Lösung in conc. Salzsäure scheidet Wasser einen schmutzig grünen Niederschlag ab, der die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_2O_2Br_2 + 2HCl$ besitzt. Die alkoholische Lösung des salz. Salzes ist blauviolett, die in Holzgeist etwas mehr roth, dagegen die Lösung in Chloroform fast rein blau.

Die aus dem salz. Salz abgeschiedene Basis ist schwach blauviolett gefärbt, sie löst sich leicht in Aether und Alkohol. Versetzt man ihre ätherische Lösung mit Pikrinsäure, so erhält man das Pikrat in Form eines grünen Niederschlags.

Platinsalz. Wird alkohol. $PtCl_4$ zu der alkoholischen Lösung des salz. Salzes zugegeben, so scheidet sich das Platinsalz als in frischem Zustande tief indigoblaues krystallinisches Pulver aus, während das Salz im trockenen Zustande mehr hellblau erscheint. Das Platinsalz ist zusammengesetzt nach der Formel

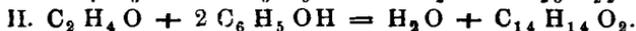
$$2 C_{24}H_{22}N_2Br_2O_2 HCl + PtCl_4.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	13.4 pCt.	13.5 pCt.

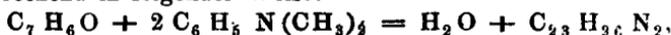
II. Bittermandelöl und Dimethylanilin.

Durch die grosse Reactionsfähigkeit, welche das Dimethylanilin Säurechloriden und aromatischen Säuren gegenüber zeigt, sowie durch die Aehnlichkeit zwischen den entstehenden Produkten mit den Condensationsprodukten, welche die Phenole zu bilden im Stande sind, veranlasst, habe ich auch das Verhalten tertiärer Basen zu Aldehyden in den Kreis der Untersuchung gezogen und bis jetzt mit Benzaldehyd und Furfurol gutkrystallisirende Körper erhalten.

Bittermandelöl verhält sich bekanntlich Phenolen gegenüber anders als die Aldehyde der Fettreihe. So hat Baeyer (Berichte V, 25 u. 280) für die Condensationsprodukte aus Benzaldehyd und Phenolen das Gesetz aufgestellt, dass stets 2 Mol. Benzaldehyd sich mit 2 Mol. Phenol unter Austritt von 1 Mol. H_2O vereinigen, während bekanntlich bei den Aldehyden der Fettreihe stets auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Phenol kommen. Man hat folgende Schemata:



Bittermandelöl reagirt nun mit tertiären Basen der II. Gleichung entsprechend in folgender Weise:



wobei also sauerstofffreie Basen entstehen.

Fügt man zu einem Gemisch von etwa 20—30 Gr. Benzaldehyd und dem drei- bis vierfachen an Dimethylanilin, nach und nach festes Chlorzink, so färbt sich die Masse alsbald etwas grün unter starker Erwärmung, falls letztere zu stark wird, kühlt man mit Wasser. Der

Ueberschuss an Dimethylanilin dient als Verdünnungsmittel, da Chlorzink den Benzaldehyd allein unter Rothfärbung etwas angreift.

Nachdem so viel Chlorzink eingetragen, dass ein dicker Brei entsteht, lässt man etwa eine Stunde stehen, giebt darauf das etwa gleiche Volumen Wasser zu und kocht noch einige Zeit am Rückflusskühler. Die mit Natronlauge versetzte, stark mit Wasser verdünnte Masse wird hierauf mit Aether behandelt, welcher das gebildete Produkt, sowie die unangegriffenen Materialien aufnimmt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende, dickölige Masse wird zur Entfernung des Benzaldehydes und Methylanilins mit Wasserdämpfen behandelt und der Rückstand aus nicht zu wenig Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält in dieser Weise die neugebildete Basis in schön weissen, rundlichen Krystallen, die unter der Loupe als aus lauter kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehend erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 92—93°. Die Ausbeute ist etwa der Hälfte des angewandten Benzaldehydes entsprechend.

Die Basis löst sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und bleibt im trockenen Zustande in geschlossenen Gefässen aufbewahrt rein weiss, während sie sich an der Luft etwas blaugrün färbt.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{23}H_{26}N_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	83.34 pCt.	83.64 pCt.
H	8.2 -	7.88 -
N	8.7 -	8.48 -
	<u>100.24 pCt.</u>	<u>100.00 pCt.</u>

Pikrat. Versetzt man die ätherische Lösung der Basis mit Pikrinsäure so entsteht ein gelber Niederschlag, den man am besten aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Pikrat in schönen, gelben Nadelchen, deren alkoholische Lösung gelbgrün gefärbt ist. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2 + 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Gefunden.		Berechnet.
C	53.01	53.1 pCt.	53.3 pCt.
H	4.4	4.3 -	4.06 -

Platinsalz. Es entsteht, wenn man die ätherische oder alkoholische Lösung der Basis in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Platinchlorid einträgt, als weisser Niederschlag, der sich an der Luft alsbald etwas schmutzig grün färbt.

	Gefunden.	Ber. für $C_{23}H_{26}N_2, 2HCl + PtCl_4$.
Pt	26.3 pCt.	26.5 pCt.

Die übrigen Salze der Basis, namentlich das salz-, schwefel- und salpetersaure zeigen die Eigenschaft, sich besonders in alkoholischer Lösung rasch zu schön blaugrünen Farbstoffen zu oxydiren, offenbar von complicirter Zusammensetzung.

III. Furfurol und Dimethylanilin.

Behandelt man in derselben Weise, wie oben beim Benzaldehyd angegeben, Furfurol und Dimethylanilin mit Chlorzink, so erhält man eine aus Alkohol schön krystallisirende, gewöhnlich etwas gefärbte Verbindung von basischen Eigenschaften, die jedoch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin rein weiss wird. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 70°. Ihre Salze haben im Gegensatz zu den oben beschriebenen aus Bittermandelöl das Bestreben, sich zu rothen Farbstoffen zu oxydiren. Der Schluss des Semeaters hinderte mich bisher an einem genaueren Studium. Doch scheint der Analyse des Platinsalzes gemäss die Reaction wie beim Benzaldehyd in folgender Weise stattzufinden: $C_5H_4O_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + C_{21}H_{24}N_2O$. Näheres Studium vorbehalten.

408. Aug. Horstmann: Ueber die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd.

(Eingegangen im Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Im Verlauf der Untersuchungen, die Bunsen im 6. Abschnitt seiner „gasometrischen Methoden“ zusammengestellt, hat derselbe auch ein Problem der chemischen Verwandtschaft behandelt. Er untersuchte, wie sich in einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd eine zur vollständigen Verbrennung unzureichende Menge Sauerstoff unter die beiden brennbaren Gase vertheilt, welches derselben also die grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigt. Wohl mit Recht nahm Bunsen an¹⁾, dass bei Gasen die Bedingungen zur Untersuchung solcher Fragen besonders günstig seien, und er wurde in der That zu einem eigenthümlichen Gesetze geführt, welches mit den gebräuchlichen Ansichten nicht übereinstimmte. Aus seinen Versuchen glaubte derselbe den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich, dem Volum nach, das Verhältniss der beiden Verbrennungsprodukte ($H_2O : CO_2$) stets durch kleine ganze Zahlen ausdrücken lasse, und dass folglich mit stetig zunehmendem Wasserstoffgehalt der ursprünglichen Mischung jenes Verhältniss sich sprungweise ändere.

Zur Begründung eines so wichtigen Gesetzes war jedoch offenbar die Zahl der Beobachtungen zu klein, und obgleich Bunsen noch mehrfach andere Erscheinungen zur Stütze seiner Folgerungen heranzog, scheinen diese doch von vornherein Zweifeln begegnet zu sein, denn sie wurden in der Literatur nur sehr wenig beachtet. Direct hat sich Niemand mehr mit der Frage befasst, bis 1874 eine Arbeit

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. Pharm. 85, 137.