

Spaltungsprodukt bei dieser Zersetzung ermitteln und sodann aus den vorliegenden Thatsachen die Constitutionsformel der Phenylmercaptursäure ableiten zu können.

214. Oscar Doebner: Ueber eine Reihe homologer, in der Methylanilinindustrie beobachteter, tertiärer Diamine.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCIII; eingegangen am 17. April]

Für die Ermittlung der Constitution der vom Dimethylanilin abstammenden Farbstoffe erscheint es von Bedeutung, die Umwandlungen genau kennen zu lernen, welchen das Dimethylanilin bei seiner fabrikmässigen Darstellung und Verwendung unter gewissen Bedingungen unterliegt, und welche in den Nebenprodukten der Fabrikation zu Tage treten. Die Untersuchungen der HH. A. W. Hofmann und C. A. Martius ¹⁾ haben bekanntlich den Nachweis geliefert, dass bei der Methylanilinfabrikation die ganze Reihe der Homologen des Dimethylanilins durch Eintritt von Methylgruppen in den Kern als Nebenprodukt auftritt und Hr. A. W. Hofmann ²⁾ hat später auf direct synthetischem Wege jene merkwürdige Atomwanderung im Molekül kennen gelehrt, welche bei einer über 300° liegenden Temperatur Schritt für Schritt die Methylgruppen aus dem Ammoniakrest des Anilins in den Kern überzuführen und so die ganze Reihe der Homologen des Anilins zu erzeugen gestattet. Neben diesen Homologen tritt indess bei der Methylanilinfabrikation unter gewissen Bedingungen noch eine Reihe krystallinischer, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiger Diamine auf, von welchen ein Repräsentant von der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}N_2$ im Jahre 1873 von den HH. A. W. Hofmann und C. A. Martius ³⁾ ausführlich untersucht wurde.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Martius verdanke ich eine Probe einer als Nebenprodukt der Malachitgrünfabrikation unter abnormen Verhältnissen beobachteten, durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten, farblosen Base, die in ihrem gesammten chemischen Verhalten eine entschiedene verwandtschaftliche Aehnlichkeit mit der oben erwähnten Base $C_{19}H_{26}N_2$ zeigte.

Die durch öftere Krystallisation aus Alkohol gereinigte Base stellt grosse, glänzende, verästelte Blätter dar. Sie ist unlöslich in kaltem sowohl wie in heissem Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sowie leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 90°. In den stärkeren Säuren

¹⁾ Hofmann und Martius, diese Berichte IV, 742.

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte V, 704 und 720; VII, 526.

³⁾ Hofmann und Martius, diese Berichte VI, 345.

löst sich dieselbe leicht auf und wird aus der Lösung durch Alkalien wieder gefällt.

Durch Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und Schwefelsäure wird die Lösung der Salze unter Auftreten eines intensiven Geruchs nach Chinon energisch oxydirt. Eine charakteristische, aber sehr unbeständige, blaue Farbenercheinung tritt auf, wenn man die neutrale Lösung des schwefelsauren Salzes der Base mit gepulvertem Braunstein versetzt; dieselbe verschwindet indess nach einigen Augenblicken wieder, indem sie einer gelbbraunen Färbung Platz macht. Etwas beständiger ist die blaue Färbung bei Anwendung des essigsauren Salzes statt des schwefelsauren. Auch die Eigenschaft der Base $C_{17}H_{22}N_2$, durch Spuren von Jod vorübergehend smaragdgrün gefärbt zu werden, findet sich hier wieder; dieselbe tritt prägnant hervor, wenn man über ein mit Jod bestreutes Fliesspapier die Lösung der Base in Alkohol oder Nitrobenzol fliessen lässt.

Diese frappante Aehnlichkeit im Verhalten findet ihre Erklärung in der Zusammensetzung der neuen Base, welche aus den analytischen Daten sich entsprechend der Formel



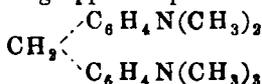
mit Schärfe ergibt; dieselbe ist demnach das niedrigere Homologon der bereits bekannten Base $C_{19}H_{26}N_2$.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$		Gefunden
C ₁₇	204	80.32 pCt.	80.42 pCt.
H ₂₂	22	8.66 -	9.00 -
N ₂	28	11.02 -	11.42 -
	254	100.00 pCt.	

Das jodwasserstoffsäure Salz der Base, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und aus Wasser in wohl ausgebildeten, messbaren Tafeln krystallisirt, ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2, 2HJ$		Gefunden	
Jod	49.80 pCt.		49.82	50.31 pCt.
$C_{17}H_{22}N_2, 2HJ$ verlangt			48.47 pCt.	Jod,
$C_{16}H_{20}N_2, 2HJ$			51.21	- -

Es gelang, durch die directe Synthese die auf analytischem Wege gefundene Zusammensetzung der Base $C_{17}H_{22}N_2$ zu bestätigen und ihre Constitution dadurch gleichzeitig klarzulegen. Unter den verschiedenen Combinationen, welche die gegebene Formel zulässt, hatte die Auffassung, dass die Base der Verknüpfung zweier Dimethylanilinmoleküle durch die Methylengruppe entsprechend der Formel:



ihren Ursprung verdanke, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich. Es

lag demnach der Gedanke nahe, dass man die Synthese der Base durch Einwirkung von Methylenjodid auf Dimethylanilin werde ausführen können, entsprechend der Gleichung



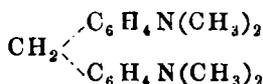
Der Versuch hat in der That sofort die Richtigkeit dieser Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Setzt man 1 Mol. Methylenjodid und 2 Mol. Dimethylanilin in einem Rohr eingeschlossen 5—6 Stunden der Temperatur von 100° aus, so ist nach dem Erkalten der Röhreninhalt zu einer festen, durchsichtigen Masse erstarrt. Man löst dieselbe in heissem Wasser und fällt mit Alkali. Das hierdurch ausgeschiedene Oel wird, nachdem es von dem unveränderten Dimethylanilin durch Destillation mit Wasserdampf befreit ist, beim Erkalten fest und krystallinisch. Durch mehrmaliges Krystallisiren desselben aus Alkohol erhält man eine in glänzenden Blättern krystallisirende, bei 90° schmelzende Base, welche sich mit den vorher analytisch charakterisirten Produkt des industriellen Processes $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ in ihrem ganzen Verhalten, namentlich auch gegen Oxydationsmittel, als identisch erweist.

Die Analyse des jodwasserstoffsäuren Salzes bestätigte die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2, 2\text{HJ}$	Gefunden
Jod	49.80 pCt.	50.13 pCt.

Die vorausgesetzte Constitutionsformel



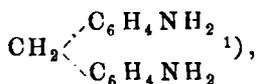
ist hiermit thatsächlich erwiesen ¹⁾.

Sehr bemerkenswerth ist jedenfalls die Leichtigkeit, mit welcher die Methylengruppe schon bei 100° die Verbindung der Dimethylanilinkmoleküle bewerkstelligt, wenn man sich erinnert, dass der Eintritt von Methylgruppen in den Kern erst bei einer über 300° liegenden Temperatur erfolgt. Da die Bildung dieser Base bei dem technischen Process nur durch den Uebergang von Methylgruppen in Methylengruppen erfolgt sein kann, so gewinnt dadurch die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass auch bei der Bildung gewisser aus Dimethylanilin entstehender Farbstoffe die Methylengruppe eine für den Aufbau des Moleküls bedeutungsvolle Rolle spielt, eine Vermuthung, welche bezüglich des Malachitgrüns vor einiger Zeit von mir ausgesprochen wurde ²⁾.

¹⁾ Nachdem die vorliegende Mittheilung bereits gedruckt war, ersehe ich aus der Correspondenz aus Zürich im letzten Heft dieser Berichte (S. 681), dass Hr. Hanhart die gleiche Reaction ausgeführt hat und, soweit es aus der kurzen Notiz hervorgeht, wesentlich zu demselben Resultat gelangt ist.

²⁾ Diese Berichte XI, 1250.

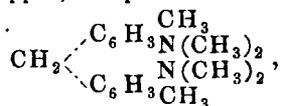
Die hier beschriebene Base $C_{17}H_{22}N_2$ ist, wie leicht ersichtlich, als ein tetramethylirtes Derivat des Diamidodiphenylmethans,



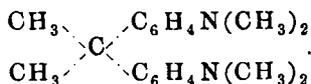
aufzufassen und stellt das erste Glied einer homologen Reihe von Basen dar, die Abkömmlinge des Diphenylmethans und seiner Homologen sind, einer Reihe, welcher auch die von den HH. A. W. Hofmann und Martius untersuchte Base $C_{19}H_{26}N_2$ angehört.

Synthese der Base $C_{19}H_{26}N_2$.

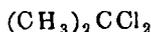
Die grosse Aehnlichkeit im chemischen Verhalten und der Ursprung der beiden homologen Basen liessen es kaum zweifelhaft erscheinen, dass auch die Synthese der Base $C_{19}H_{26}N_2$ auf dem analogen Weg ausführbar sein werde, welcher die Constitution der anderen klargestellt hatte. Die Homologie der beiden Basen konnte nun entweder begründet sein in der Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns durch Methylgruppen, entsprechend der Formel



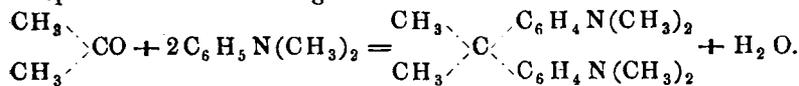
eine Auffassung, wie sie von den HH. Hofmann und Martius, wenn auch in etwas modificirter Form ²⁾, bereits ausgesprochen wurde, oder aber es konnte eine Substitution in der Methylengruppe vorliegen entsprechend der Formel:



Die letztere Auffassung schien mir wahrscheinlicher und der Versuch hat sie in der That als die richtige erwiesen. Man konnte erwarten, durch Einwirkung von Acetonchlorid



auf Dimethylanilin die Base zu erzeugen. Da indess Acetonchlorid nur schwierig rein darzustellen ist, so erschien es einfacher, die Verbindung der Acetongruppe mit dem Dimethylanilin nicht unter Salzsäureaustritt, sondern durch Wasserentziehung zu bewerkstelligen, entsprechend der Gleichung:



Zu diesem Zweck wurde 1 Mol. Aceton, 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Chlorzink in einem Rohr eingeschlossen, einige Stunden

¹⁾ W. Doer, diese Berichte V, 796

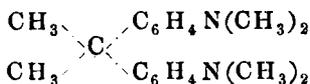
²⁾ L. c.

auf 150° erhitzt. Nachdem aus dem dickflüssigen Produkt das Chlorzink durch Behandlung mit Wasser entfernt war, wurde das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben; es hinterblieb eine beim Erkalten erstarrende Base, welche aus Alkohol in langen, prachtvoll seidglänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe zeigte den Schmelzpunkt 83° und erwies sich als vollkommen identisch mit der von den HH. Hofmann und Martius beschriebenen Base. Die Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2HJ$	
Jod	47.22 pCt.	47.5 pCt.

Die analytischen Daten bestätigen demnach die Identität der Zusammensetzung. Ein Vergleich der scharf gekennzeichneten Eigenschaften, der Schmelzpunkts, der Krystallform, des Verhaltens gegen Jod ergab völlige Uebereinstimmung.

Die Constitution



für die Base $C_{19}H_{26}N_2$, welche vorausgesetzt wurde, ist hiermit durch den Versuch bewiesen.

Der Ursprung dieser Base bei der Methylanilinfabrikation ist dadurch mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt. Ihre Entstehung ist jedenfalls zurückzuführen auf den Acetongehalt des angewandten Methylalkohols; es steht damit die Erfahrung im Einklang, dass bei Anwendung acetonfreien Methylalkohols die Base nicht beobachtet wird.

215. S. Gabriel und A. Michael: Ueber Benzylmethylglycolsäure [Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLCIV.]

Gelegentlich der Frage nach der Constitution der Phtalylpropionsäure und ähnlicher, durch Wasserentziehung aus Gemischen von Aldehyden und Säureanhydriden entstehender Produkte¹⁾ hatten wir uns damit beschäftigt, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylaceton Benzylmethylglycolsäure darzustellen und diese zu Benzylmethylelessigsäure (α -Benzylpropionsäure) zu reduciren; letztere sollte mit derjenigen Benzylpropionsäure verglichen werden, welche, wie vorauszusehen war, durch Reduction der Perkiu'schen (aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid erhältlichen) Phenylcrotonsäure herzustellen war.

Gleichzeitig mit unserer Publication hat M. Conrad²⁾ eine Untersuchung der phenylirten Fettsäuren angekündigt und bald darauf

¹⁾ Diese Berichte XI, 1016.

²⁾ Ebendaselbst XI, 1055.