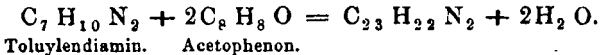


231. A. Ladenburg und L. Rügheimer: Derivate des Orthotoluyldiamins.

(Eingegangen am 12. Mai; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Orthotoluyldiamin und Acetophenon.

Wir haben bereits in unserer letzten Publication über die Aldehyde<sup>1)</sup> erwähnt, dass wir mit dem Studium der Einwirkung von Acetophenon auf Diamine beschäftigt seien. Wir sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass dieselbe in wesentlich anderem Sinne verläuft, als man nach dem sonst so ähnlichen Verhalten der Aldehyde und Ketone bei chemischen Umsetzungen erwarten sollte. Verlieh z. B. die Einwirkung von Acetophenon auf Orthotoluyldiamin der Reaction von Benzaldehyd mit aromatischen Diaminen analog, so musste sie nach der folgenden Gleichung vor sich gehen:



Wir liessen daher zunächst diese beiden Körper im Verhältniss von 1 Molekül zu 2 Molekülen auf einander einwirken. Als wir jedoch bald bemerkten, dass auf 1 Molekül Diamin, welches in Reaction tritt, nur 1 Molekül Acetophenon kommt, so wandten wir später dieses Verhältniss an. In beiden Fällen entsteht ein und dieselbe Base. Auch die Ausbeute bleibt bei Anwendung gleicher Mengen Toluyldiamins die gleiche.

Im Uebrigen verfährt man am besten in folgender Weise:

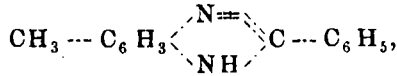
Man erhitzt, indem man die Temperatur langsam steigert, im offenen Kölbchen im Oelbade schliesslich 36 Stunden auf 180°. Während dieser Zeit trägt man ab und zu kleine Mengen Acetophenons ein, um die sich verflüchtigen Antheile zu ersetzen. Erhitzt man am Rückflusskühler, so geht die gewünschte Reaction nicht vor sich, jedenfalls durch den Einfluss des bei der Reaction auftretenden und sich gleichfalls condensirenden Wassers. Auch bei einer Temperatur unter 160° konnte die Bildung der Base nicht beobachtet werden. Der Kolbeninhalt bildet nach 36 stündigem Erhitzen auf 180° eine feste oder doch zähflüssige Masse, welche mit verdünnter Salzsäure heiss ausgezogen wurde. Der salzsaure Auszug liess nach dem Erkalten oder doch nach Zusatz von concentrirter Salzsäure ein salzsaures Salz in Nadeln fallen, welches abfiltrirt, abgepresst und unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Die Base wurde aus der heissen Lösung desselben durch kohlensaures Natron in Freiheit gesetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Nadeln, die unter dem Mikroskop

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1661.

als rhombisch gestaltete Blättchen erscheinen und bei 240° schmelzen. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

C	80.91	80.89	81.08 pCt.
H	6.35	6.16	6.20 - .

Diese Zahlen stimmen für die Formel des Benzenylorthotoluylen-diamins,

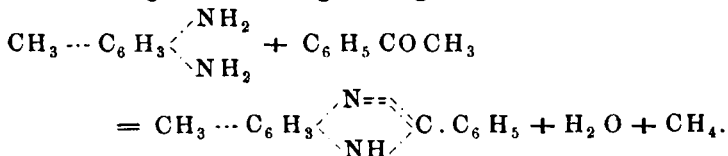


welche 80.77 pCt. C und 5.77 pCt. H verlangt. Ein solcher Körper, welcher nur die Elemente des Wassers mehr enthält und bei 232—233° schmilzt, ist bereits von Hübner und Kelbe<sup>1)</sup> gewonnen worden. Doch harmoniren die Beobachtungen dieser Forscher schlecht mit den unserigen.

Wir waren bereits mit der Darstellung der Anhydrobase von Hübner und Kelbe beschäftigt, um dieselbe mit dem oben beschriebenen Körper zu vergleichen, als uns zufällig die Inauguraldissertation des Hrn. Carl Meyer<sup>2)</sup> in die Hände fiel, welcher die Base von Hübner und Kelbe einer erneuten Prüfung unterworfen hat. Die Eigenschaften, welche Meyer derselben zuschreibt, stimmen so gut mit denen überein, welche unsere aus Orthotoluylendiamin und Acetophenon erhaltene Base zeigte, dass an eine Identität nicht mehr gezweifelt werden kann. Er giebt den Schmelzpunkt zu 238—240° an — wir fanden 240° — die Base enthält nicht die Elemente des Wassers mehr, sie ist in Alkohol und Chloroform löslich, das salzsaure Salz scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in Nadeln aus, das schwefelsaure Salz scheidet sich ebenfalls aus der heissen, wässrigen Lösung aus, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer — alles Eigenschaften, welche auch unsere Base zeigte.

Wir haben ausserdem noch das Platindoppelsalz dargestellt. Man erhält dasselbe in kleinen Nadeln, wenn man zur heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid im Ueberschuss giebt. Es konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man concentrirte Salzsäure zusetzt, in etwas grösseren Krystallen erhalten werden. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, ebenso in absolutem Alkohol, selbst in der Hitze.

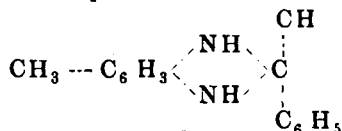
Die Reaction von Acetophenon auf Orthotoluylendiamin lässt sich daher durch folgende Gleichung wiedergeben:



<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 875.

<sup>2)</sup> Hannover 1878.

Wir haben das merkwürdige Auftreten von Methan nicht direct nachgewiesen, ebensowenig ob der Entatehung der Anhydrobase die Bildung eines Zwischenproduktes voraufgeht. Jedoch ist die intermediäre Bildung eines Körpers von der Formel

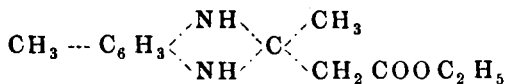


sehr wahrscheinlich, wenn man die Thatsachen in Betracht zieht, welche wir bei der Einwirkung von Acetessigäther auf Orthotoluyldiamin zu constatiren Gelegenheit hatten.

#### Acetessigäther und Orthotoluyldiamin.

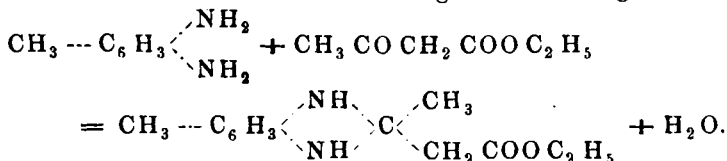
Bei der Einwirkung von Acetessigäther auf Orthotoluyldiamin konnten die Phasen des Processes bis zur Bildung der Anhydrobase — auch hier wurde ein Körper dieser Reihe erhalten — besser verfolgt werden.

Giebt man Acetessigäther zu Orthotoluyldiamin im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül, so kühlt sich zunächst die Masse während des Lösens des Diamins beträchtlich ab, später erwärmt sie sich schwach, es scheidet sich Wasser aus und nach einiger Zeit krystallisirt das Ganze in zu Rosetten vereinigten Nadeln. Die Masse wird jetzt abgepresst, aus wenig absolutem Alkohol und dann aus unter 100° siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält federartig vereinigte, farblose Nadeln, welche bei 82° schmelzen. Die Analyse ergab, dass der Körper 66.63 pCt. C und 8.14 pCt. H enthält. Ein Körper von der Formel



verlangt 66.67 pCt. C und 7.70 pCt. H.

Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:



Der Körper ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und derartigen Lösungsmitteln. In Salzsäure löst er sich sehr leicht; Alkalien fällen aus dieser Lösung nichts mehr aus. Die salzsaure Lösung sowohl, wie die alkoholische färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth.

Erwärmt man den Körper auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade, so schmilzt er zunächst vollständig, nach einiger Zeit bemerkt

man, dass sich Krystalle absetzen, und, wenn man das Erwärmen fortsetzt, erstarrt schliesslich das Ganze in breiten Nadeln.

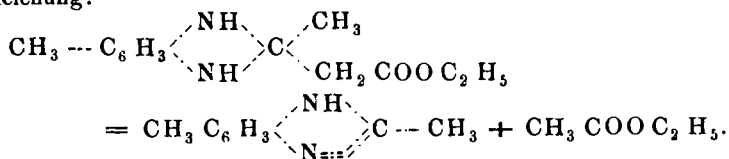
Um diese Reaction näher zu verfolgen, wurde der bei 82° schmelzende Körper im Kölbchen mit Kühler im Oelbade auf 107° erhitzt und die Temperatur nach und nach auf 116° gesteigert. Es destillirte eine farblose Flüssigkeit, welche sowohl am Geruch wie am Siedepunkt als Essigäther erkannt wurde. Im Kolben blieb ein gut krystallisirter Körper zurück. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren schmolz er bei 198—199° und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $\text{CH}_3\text{---C}_6\text{H}_3\text{---C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \text{---} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C---CH}_3$
C	74.34 pCt.	73.96 pCt.
H	6.88 -	6.85 -
N	19.01 -	19.18 -

Nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Eigenschaften charakterisiren den Körper als Aethenyltoluylendiamin. Er schmilzt bei 198—199° (Hobrecker <sup>1</sup>) giebt als Schmelzpunkt des Aethenyltoluylendiamins 203°, Ladenburg <sup>2</sup>) 196—198°, er konnte aus Wasser umkrystallisirt werden, ist in Salzsäure sehr leicht löslich, die concentrirte salzsaure Lösung lässt auf Zusatz von Salpetersäure ein salpetersaures Salz fallen, auf Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz, das aus heissem Wasser beim Erkalten in Nadeln ausfiel (siehe Hobrecker a. a. O.).

Das Platindoppelsalz lieferte bei der Analyse 27.68 pCt. Pt, die Formel  $\text{PtCl}_4, 2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)$  verlangt 27.97 pCt. Pt.

Es zersetzt sich daher der aus Acetessigester und Orthotoluylendiamin zunächst entstehende Körper bereits auf dem Wasserbade — und zwar verläuft die Reaction nahezu quantitativ — nach folgender Gleichung:



### 232. Max Rosenfeld: Beitrag zur Kenntniss des Kupferchlorürs.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist es sehr schwierig, ein weisses, chemisch ganz reines Kupferchlorür darzustellen, indem dasselbe entweder schon beim Waschen oder aber beim Trocknen unter Aufnahme von Sauerstoff

<sup>1</sup>) Diese Berichte V, 920.

<sup>2</sup>) Ebendasselbst VIII, 677.