

allen bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Substanzen, dass diese Tensionszuwüchse für 1° C. innerhalb des Druckintervalls 400 bis 1060 mm dann stets gleich sind, wenn man eine Bromverbindung mit einer solchen Chlorverbindung vergleicht, welche statt eines Bromatoms zwei an ein Kohlenstoffatom gebundene Chloratome und im Uebrigen die gleichen Bestandtheile enthält, wie die Bromverbindung, z. B. wenn man Aethylbromid mit Aethylidenchlorid, Aethylenchlorbromid mit Trichloräthan- β , Aethylidenchlorobromid mit Trichloräthan- α vergleicht. In wie weit sich diese Regel bestätigen lässt und ob und wie diese Verhältnisse mit den Dichtigkeiten der betreffenden Flüssigkeiten bei den Siedepunkten zusammenhängen, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Tübingen, März 1880.

226. W. Staedel und O. Siepermann: Ueber eine neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit welcher sich aus Chloracetylbenzol bei Einwirkung ätherischen Ammoniaks in der Kälte ein Gemisch der isomeren Chloride, $C_{16}H_{13}ClO_2$, gewinnen lässt, veranlasste auch die Darstellung entsprechender Bromide aus Bromacetylbenzol zu versuchen. Statt der erwarteten Bromide entstand jedoch bei Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetyl in der Kälte stets Isoindol. Wenn die früher aufgestellten Formeln der Chloride, $C_{16}H_{13}ClO_2$, richtig sind, so ist deren Bildung ein Fall einfachster Synthese, welche dadurch zu Stande kommt, dass ein Molekül Chloracetylbenzol mit seinem Chloratom in den Benzolkern eines anderen Moleküls eingreift, in Folge dessen sich Salzsäure abspaltet. Es war nun die Frage, ob die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion eintritt, davon abhängig ist, dass das Chloratom in dieser Bindung besonders leicht in den Benzolkern anderer Moleküle eingreift, oder ob ein Wasserstoffatom des Benzolkerns im Chloracetylbenzol besonders leicht sich eliminiren lässt. Nach vielfachen Analogien lag die erstere Auffassung am nächsten und es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob es nicht gelänge, den halogenfreien Rest des Chloracetylbenzols anderen Moleküle derart einzuverleiben, dass er an den Benzolkern dieser letzteren befestigt würde. Dass zu dem ersten darauf zielenden Versuche Dimethylanilin verwendet wurde, hatte seinen Grund in dreierlei Erwägungen. Zunächst wissen wir, dass diese Verbindung besonders geeignet ist zu solchen synthetischen Versuchen. Die Beobachtungen

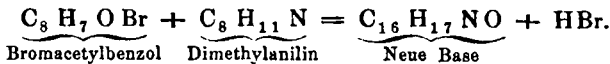
Döbner's über die Bildung von Malachitgrün, diejenigen von Michler über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd oder Benzoylchlorid auf Dimethylanilin, und andere mehr gehören hierher. Sodann liess sich annehmen, dass das Dimethylanilin als Base schon deshalb sicherer wirken würde, weil es im Stande wäre die bei der Reaktion entstehende Salzsäure zu binden und endlich schien es von besonderem Interesse, zu erfahren, in wie weit die basische Natur des Dimethylanilins dadurch verändert wird, dass in sein Molekül ein sauerstoffhaltiger Rest eintritt. Es schien besonders interessant, die möglicher Weise entstehenden basischen Verbindungen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten mit den natürlichen Alkaloiden zu vergleichen, liegt ja doch Vieles vor, was die Annahme möglich macht, in vielen Alkaloiden sei der Sauerstoff, wenigstens theilweise in derselben Form gebunden wie in den Ketonen ¹⁾. So konnte man hoffen auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, aus deren chemischem Verhalten man einen Rückschluss auf die bis heute noch ganz unbekannt Struktur der sauerstoffhaltigen Alkaloide machen könne.

Zur Ausführung solcher Synthesen wurde nicht Chloracetylbenzol, sondern Bromacetylbenzol verwandt, welches glatter und leichter wirkt.

Bringt man Bromacetylbenzol mit reinem Dimethylanilin im Verhältniss 1 Mol. des ersteren und 2 Mol. des letzteren zusammen, so löst sich zunächst unter bedeutender Abkühlung ersteres im Dimethylanilin auf; es entsteht eine farblose Lösung. Nach einiger Zeit beginnt von selbst, rascher beim ganz gelinden Erwärmen eine Reaktion, die sich durch bedeutende Wärmeentwicklung verräth, nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem schwach gelblichen Krystallbrei. Lässt man nun erkalten und kocht dann mit Alkohol, so löst sich fast alles auf; zurück bleibt nur eine kleine Menge nadelförmiger Kryställchen, welche in sehr viel kochenden Weingeist gelöst werden können. Aus der zuerst bereiteten, alkoholischen Lösung krystallisiren sehr rasch, zum grössten Theil schon beim Erkalten, schöne, grosse gelbe, prismatische Krystalle aus. Die Mutterlauge von diesen Krystallen liefert beim Eindampfen noch weitere Mengen derselben, schliesslich aber farblose, grosse Krystalle von ganz anderem Habitus als die ersten. Die zuerst erhaltenen Krystalle sind bromfrei, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Salzsäure und basisch, die letzteren dagegen sind bromhaltig, in Wasser sehr leicht löslich und offenbar das Bromhydrat einer andern Base. Wir haben zunächst die Untersuchung der ersten Base ins Auge gefasst und lassen einige Angaben hierüber folgen.

¹⁾ Man vergl. hierzu noch die neueste Mittheilung von W. Königs; diese Berichte XIII, 285.

Die neue Base ist nach der Formel $C_{16}H_{17}NO$ zusammengesetzt und liesse sich ihre Bildung nach folgender Gleichung verstehen:



Die Base ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Toluol leichter löslich. Sie schmilzt, anscheinend unter theilweiser Zersetzung bei 120° . Salzsäure löst sie mit Leichtigkeit auf, ebenso verdünnte Schwefelsäure; aus diesen Lösungen wird auf Zusatz von viel Wasser wieder ein Theil der Base ausgefällt. Ein Lösung der Base in Salzsäure trocknet im Exsiccator neben Aetzkali zu einer weichen, amorphen Masse ein, welche mit Wasser sofort wieder krystallinische Abscheidung der freien Base gibt. Eine nicht zu saure Lösung der Base in Salzsäure gibt mit Pikrinsäure und mit Phosphormolybdänsäure gelbe, krystallinische, mit Jod in Jodkalium eine braunschwarze, mit Gerbsäure eine weisse, mit Kaliumquecksilberjodid eine braungelbe Fällung. Platinchlorid erzeugt einen krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich, beim langsamen Abscheiden schöne, tafelförmige Krystalle des Chloroplatinates, $(C_{16}H_{17}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$, bildet. Auch mit Zinnchlorür erhält man ein krystallinisches Doppelsalz, wenn man die concentrirt salzsaure Lösung der Base mit Zinnchlorürlösung vermischt und den ausfallenden, harzartigen Niederschlag mit wenig Alkohol übergiesst, wobei derselbe langsam krystallinisch wird.

Erwärmt man die Base mit Eisenchlorid, Platinchlorid oder mit ganz verdünnter Salpetersäure, so wird sie leicht oxydirt, es entstehen grüne, flockige Ausscheidungen, welche jedoch noch nicht weiter untersucht sind.

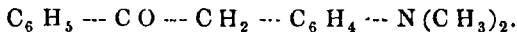
Um zu entscheiden, ob die neue Base zu den tertiären Basen gehöre, wurde dieselbe mit Jodmethyl erwärmt. Dabei ist es rathsam, die Temperatur nicht ganz auf 100° steigen zu lassen. Das Jodmethyl löst anfänglich die Base auf, bald aber bildet sich eine Verbindung und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Dieser wird am besten mit wenig Aether behandelt, wobei sich eine braunrothe Lösung bildet, welche beim Verdunsten einen braunen, krystallinischen Rückstand lässt, dessen Geruch stark an den des Bromacetylbenzols erinnert. Derselbe ist noch nicht näher untersucht. Der in Aether unlösliche Theil ist farblos und wird am besten durch Auflösen und Krystallisirenlassen aus Wasser gereinigt. So erhält man ein Jodid einer Ammoniumbase von der Formel $(C_{16}H_{17}NO)CH_3J$ (nach der Jodbestimmung) in schönen, farblosen Krystallen.

Aus diesem Jodid wurde schliesslich noch durch Silberoxyd das Jod entfernt. Es resultirte eine sehr stark alkalisch reagierende, stark

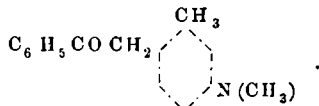
bitter schmeckende Lösung, welche beim Eindampfen und Stehenlassen im Exsiccator prachtvolle, grosse, farblose, wohlausgebildete, anscheinend quadratische Säulen oder Tafeln lieferte, welche sich jedoch als ein kohlen-saures Salz einer organischen Base erwiesen. Neutralisirt man die alkalische Lösung der freien Base mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so erhält man die betreffenden Salze, welche beim Verdunsten der Lösungen krystallisiren. Das Chlorhydrat gibt mit Platinchlorid ein prachtvoll krystallisirendes Chloroplatinat und mit Goldchlorid ein in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Chloraurat. Eine eingehende Untersuchung dieser Verbindung ist im Gange.

Um nun zu erfahren, ob das Gelingen dieser Synthese lediglich von dem Verhalten des Dimethylanilins abhängig ist oder ob auch zunächst andere tertiäre Basen der aromatischen Reihe auf Bromacetylbenzol in ähnlichem Sinne reagiren, liessen wir Bromacetylbenzol auf dimethylirte Toluidine einwirken, konnten aber nur beim *m*-Toluidin eine Reaction in ähnlichem Sinne beobachten, wie beim Dimethylanilin. Ebenso constatirten wir, dass Bromacetylbenzol sehr leicht auf Tetramethyl-*m*-phenyldiamin reagirt. Die entstehenden Produkte sollen näher untersucht werden.

Wenn wir die Bildung der Base aus Dimethylanilin und ihr Verhalten gegen Jodmethyl, welches sie als tertiäre Base zu erkennen giebt, berücksichtigen, so können wir wohl mit einigem Rechte für sie die folgende Formel aufstellen:



Beachten wir ferner, dass Bromacetylbenzol ausser auf Dimethylanilin noch auf Dimethyl-*m*-toluidin und Tetramethyl-*m*-phenyldiamin einwirkt, nicht aber auf Dimethyl-*o*-toluidin, so fällt uns eine Analogie auf in der Wirkung des Bromacetylbenzols auf tertiäre aromatische Basen mit derjenigen verschiedener anderer Agentien, z. B. der salpetrigen Säure, und wenn wir berücksichtigen, dass bei der Nitrosirung tertiärer, aromatischer Basen die Gruppe NO zur basischen Stickstoffgruppe in die Parastellung zu treten scheint, während sie, wie es scheint, die Metastellung gegenüber der Methylgruppe in den Toluidinen vermeidet, so erscheint es bis zu einem gewissen Grade berechtigt, auch in unserer neuen Base die Parastellung der beiden Seitenketten in dem einen Benzol anzunehmen, während für die aus Dimethyl-*m*-toluidin entstehende Verbindung von vornherein die folgende Strukturformel wahrscheinlich erscheint:



Tübingen, März 1880.