

Tribromtoluole							Tribromnitrotoluol						
CH ₃	NH ₂	Br	Br	Br	Schmp.	Schmelzp. der Acetyl- verbindung	CH ₃	NO ₂	Br	Br	Br	Schmp.	
1	3	4	5	6	4) 96—96.8	4) 171—173	1	4	2	5	6	4) 105.8—106.	
1	3	2	4	6	3) 100—101.6	4) 179—181	Tetrabromtoluidine						
1	3	2	5	6	4) 93—94		CH ₃	NH ₂	Br	Br	Br	Br	Schmp.
1	4	2	3	5	4) 82.5—83		1	2	3	4	5	6	4) 223—22
1	4	2	3	6	4) 118—118.6		1	3	2	4	5	6	
							1	4	2	3	5	6	
Bromnitrotoluidine							Dibromnitrotoluidin						
CH ₃	NH ₂	NO ₂	Br	Schmp.	Acetverb.								
1	2	5	3	4) 180.3—181.3	210.5	CH ₃	Br	Br	NO ₂	NH ₂	Schmp.		
1	2	3	5	3) 143		1	2	6	4	5	4) 124—130'		
1	4	3	5	2) 64—65									
1	3	4	6	4) 179—181 ^o									
1	3	6	5	4) 87—88?		*							

- Erhalten aus Dibromtoluolen durch Nitrierung und Reduktion.
- ** Siehe aromatische Amidosulfosäuren diese Berichte XIII.
- 1) Dargestellt von anderen Forschern und nicht von uns untersucht.
- 2) Dargestellt von anderen Forschern und als richtig befunden.
- 3) Verschieden von den Resultaten anderer Forscher.
- 4) Von uns zuerst dargestellt.

83. O. Wallach und Ernst Schulze: Ueber Basen der Oxalsäurereihe.

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

Ein nicht unerhebliches Hinderniss für die Gewinnung der besonders interessanten höheren homologen Glieder aus der Gruppe der „Oxaline“ besteht in der Schwierigkeit, die es hat, die höheren primären Aminbasen in einigen Mengen darzustellen.

Die Hofmann'sche Methode, noch sehr brauchbar für die Darstellung von Aethylamin, liefert bekanntlich mit steigendem Kohlenstoffgehalt der zur Verwendung kommenden Alkylverbindungen immer überwiegender sekundäre und tertiäre Amine. Wir haben es uns daher, nach manchen bis jetzt erfolglos gebliebenen Versuchen, brauchbare

neue Darstellungsweisen zu finden, angelegen sein lassen, die Bedingungen zu studiren, unter welchen bei Anwendung der bereits bewährten und für Darstellung im Grossen brauchbaren Methoden wesentlich primäre Amine entstehen.

Von der Voraussetzung geleitet, dass die Salpetersäureäther auf Ammoniak weniger energisch einwirken möchten als die Alkyljodide oder Chloride sind wir, Lea folgend, von jenen Verbindungen ausgegangen.

Thatsächlich haben wir durch kurzes Erhitzen von 1 Theil Aethylnitrat mit 2 Theilen 10 procentigen alkoholischen Ammoniaks auf 100° eine Ausbeute an Aethylamin erhalten, die uns günstiger schien, als die unter gleichen Bedingungen mit Chloräthyl erhaltliche, sind indess noch nicht in der Lage vergleichende Zahlen anführen zu können. Für die Darstellung von Propylamin jedoch glauben wir das von uns befolgte Verfahren schon jetzt als zweckmässig empfehlen zu können.

Da wir zu unseren Versuchen normales Propylnitrat bedurften, handelte es sich zunächst um die Darstellung dieses noch unbekanntes Körpers. Die Gewinnung desselben ist an die Einhaltung ziemlich capriciöser Bedingungen geknüpft. Scheinbar unter ganz denselben Verhältnissen arbeitend, erhielten wir nämlich manchmal eine vorzügliche, dann wieder gar keine Ausbeute. Wir theilen daher die Versuchsbedingungen mit, unter denen arbeitend wir immer zu einer sicheren und guten Ausbeute gelangten.

Die zur Darstellung des Aethers dienende Salpetersäure hatte ein spec. Gewicht von 1.40 und wurde kurz vor ihrer Verwendung mit Harnstoff (etwa 6 g auf 1 L) bis zum Aufkochen erhitzt und durch die heisse Flüssigkeit einige Secunden ein starker Luftstrom getrieben. Ein mit absteigendem Kühler verbundener Destillationskolben von etwa 200 ccm Inhalt wurde nun mit einem frisch bereiteten Gemenge von 25 g dieser Säure mit 15 g Normalpropylalkohol beschickt und nach Hinzufügen von 2½—3 g Harnstoff und etwas Talk die Mischung erhitzt, bis das am Destillationsgefässe befestigte, in die Flüssigkeit tauchende Thermometer 95° zeigte. Dann wurde die Flamme entfernt und, ohne Erkalten zu lassen, ein frisch vorbereitetes Gemenge gleicher Volumina Säure und Propylalkohol nachgegossen¹⁾, schnell zum Sieden erhitzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 105° gestiegen war, wieder ohne erkalten zu lassen, das Gemisch von Säure und Alkohol nachgegossen u. s. w. Die Operation lässt sich 6 bis 12 Mal wiederholen. Die beim Erhitzen der Flüssigkeit übergegangenenen, vereinigten Destillate werden nun

¹⁾ Wenn sich dabei rothe Dämpfe zeigen, sind sie durch kurzes Einblasen eines Luftstroms zu entfernen.

mit Wasser gewaschen. Es scheidet sich das normale Propylnitrat dann als dünnflüssiges Oel unter dem Wasser ab. Die getrocknete und rektifizierte Verbindung siedet ohne Zersetzung bei 110.5° , das Isopropylnitrat bei $101-102^{\circ}$.

Zur Umsetzung in Propylamin wurden 10 Theile des Nitrats mit 19 Theilen 10procentigem alkoholischen Ammoniak 2—3 Stunden auf 100° erhitzt, der nicht verbrauchte Salpetersäureäther und Alkohol abdestillirt u. s. w. Aus dem schliesslich gewonnenen Propylamin erhielten wir Dipropyloxamid als einen bei 162° schmelzenden, schon früher sublimirenden Körper.

Folgende Oxaline haben wir seit unserer letzten Mittheilung neu dargestellt:

Oxalmethylin, $C_4H_6N_2$.

Dimethyloxamid (Schmelzp. 210°) wurde in bekannter Weise in Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$ übergeführt. Die früher schon gemachten Angaben¹⁾ über diese Base bestätigten sich vollkommen. Sie siedet bei 205° , ist mischbar mit Wasser und hat anfangs einen widerwärtigen, süsslichen Geruch, der jedoch sich verliert und einem schwach narkotischen weicht, wenn man die Base durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigt. Ausserdem bestimmten wir das spec. Gewicht bei 16° zu 1.2473 und die Dampfdichte nach V. Meyer.

Gefunden	Berechnet
4.10	4.02

Das jodwasserstoffsäure Salz der Base — durchsichtige Nadeln, löslich in Wasser und in Alkohol — wurde nun mit Jodwasserstoffsäure von 1.9 spec. Gewicht und Phosphor während sechs Stunden auf $135-140^{\circ}$ erhitzt. Aus der Reaktionsmasse wurde eine Base in Freiheit gesetzt, welche sich als Oxalmethylin, $C_4H_6N_2$, erwies.

	- Berechnet für $C_4H_6N_2$	Gefunden
C	58.53	58.42 pCt.
H	7.31	7.35 -
N	34.15	34.16 -

Das Oxalmethylin ist flüssig, siedet bei $197-198^{\circ}$, mischt sich mit Wasser, hat ein spec. Gewicht von cr. 1.036, einen nur schwachen Geruch und giebt dem Oxaläthylin völlig analoge Reaktionen. Die Dampfdichte ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	3.09	2.86

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 52.

Das Platinsalz $[C_4H_6N_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$ krystallisirt in Prismen und ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in salzsäurehaltigem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
Pt	34.16 und 34.10	34.24 pCt.

Das Zinkchloriddoppelsalz, $[C_4H_6N_2 \cdot HCl]_2ZnCl_2$, bildet grosse, wasserfreie Säulen vom Schmelzp. 128^0 . Es ist sehr löslich in Wasser, löslich in Alkohol und aus dieser Lösung mit Aether fällbar.

	¶Berechnet für	¶Gefunden
Cl	38.07	38.07 pCt.

Oxalmethylinjodmethyl, $C_4H_6N_2 \cdot CH_3J$. Jodmethyl und Oxalmethylin verbinden sich beim Vermischen unter sehr heftiger Reaktion. Bei Anwendung überschüssigen Jodmethyls bilden sich zwei Schichten, von denen die obere das Additionsprodukt ist, welches im Exsiccator zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umsetzung einer wässrigen Lösung des Jodids mit Chlorsilber und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Platinchlorid wurde das Salz $[C_4H_6N_2 \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$ erhalten, das, in Wasser gelöst, in schön ausgebildeten, anscheinend rhombischen Blättchen krystallisirt.

	Berechnet für	Gefunden
Pt	32.58	32.55 pCt.

Oxalpropylin, $C_8H_{14}N_2$.

Diese Base wurde aus Chloroxalpropylin dargestellt. Dem neulich über die Eigenschaften des letzteren Mitgetheilten fügen wir als Ergänzung hinzu, dass die bei 236^0 siedende Base ein spec. Gewicht von 1.09 hat. Ferner wurde die Dampfdichte ermittelt:

Berechnet	¶Gefunden
5.96	5.65

Das jodwasserstoffsäure Salz bildet schön ausgebildete Säulen. Für die getrocknete Verbindung $C_8H_{14}ClN_2 \cdot HJ$

	Berechnet	Gefunden
J	42.33	41.95 pCt.

Das Oxalpropylin ist eine ölige, schwach narkotisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei $229-230^0$ siedet und bei 17^0 ein spec. Gewicht von 0.952 hat. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab:

Berechnet	Gefunden
4.80	4.80

Die Vereinigung der Base mit Jodmethyl erfolgt bereits in der Kälte, aber nicht unter so heftigen Reaktionserscheinungen wie bei den niederen Homologen. Die Zusammensetzung der Verbindung ent-

spricht der Formel $C_8H_{14}N_2 \cdot CH_3J$, sie ist löslich in Wasser und ohne Zersetzung schmelzbar.

	Berechnet für	Gefunden
J	45.36	45.50 pCt.

Das Platinsalz, $[C_8H_{14}N_2CH_3Cl]_2PtCl_4$, aus dem Jodid dargestellt, bildet wohl ausgebildete Blättchen.

Das Zinkdoppelsalz, $[C_8H_{14}N_2 \cdot HCl]_2 \cdot ZnCl_2$, stellt sehr schöne, säulenförmige, bei 92° schmelzende Krystalle vor.

	Berechnet für	Gefunden
Cl	29.27	28.87 pCt.

Vergleicht man die Eigenschaften der bisher dargestellten gechlorten und chlorfreien Oxaline, so ergibt sich namentlich, dass der Chlorgehalt auf den Siedepunkt der Verbindungen einen sehr geringen Einfluss hat und dass die, vorläufig übrigens nur annähernd (mit der Mohr'schen Wage) bestimmten spec. Gewichte der Homologen sich dem Molekulargewicht umgekehrt proportional verhalten, wie folgende Zusammensetzung ergibt:

	$C_4H_5ClN_2$	$C_6H_9ClN_2$	$C_8H_{13}ClN_2$	$C_{12}H_{21}ClN_2$
Specifisches Gewicht	1.2437	1.1420	1.0900	—
Siedepunkt	205°	218°	236°	$267-270^\circ$
	$C_4H_6N_2$	$C_6H_{10}N_2$	$C_8H_{14}N_2$	—
Specifisches Gewicht	1.0363	0.9820	0.9520	—
Siedepunkt	199°	212.5°	229°	—

Um über die Art der Atombindung im Molekül der Oxalinbasen Anschluss zu erhalten, schien es angezeigt zu ermitteln, welche Spaltungsprodukte einzelne Repräsentanten der Basen zu liefern im Stande sind. Da nun bei der Destillation des Chloroxaläthylins über glühenden Kalk schon Andeutungen erhalten worden waren¹⁾, dass unter diesen Umständen eine Spaltung des Moleküls erfolgt, so haben wir auch das Oxalmethylin, Oxaläthylin und Oxalpropylin in grösserer Menge einer entsprechenden Behandlung unterworfen.

Die Operation wurde meist in der Weise vorgenommen, dass die schön und wasserfrei krystallisirenden Zinkdoppelsalze der Basen mit trockenem gebranntem Marmor gemengt in geeigneter Weise erhöhter Temperatur ausgesetzt wurden. Die entweichenden Dämpfe wurden condensirt, die Gase aufgefangen, nachdem sie concentrirte Salzsäure und dann Brom passirt hatten.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 515.

Zunächst haben wir beim Chloroxaläthylin den Versuch mit 50 g der in das Doppelsalz verwandelten Base wiederholt.

In der vorgelegten Salzsäure wurden 10 g Salmiak gefunden; ein grosser Theil der Base war also unter Ammoniak-Abspaltung tiefgreifend zersetzt. Das übergegangene, flüssige Destillat konnte beim Rektificiren in folgende Fraktionen zerlegt werden:

- | | | |
|----|----------|---|
| 1) | 85—160° | 4.8 g |
| 2) | 160—200° | nur wenige Tropfen |
| 3) | 200—245° | 2.8 g |
| 4) | 255—270° | 5.2 g (von dieser Fraktion ging der grösste Theil bei 267° über.) |

Fraktion 1 enthielt Wasser und zeigte deutlich die Pyrrol-Reaktion. Fraktion 3 bestand wesentlich aus unverändertem Chloroxaläthylin. Fraktion 4 erstarrte zum Theil zu weissen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Krystallnadeln. Durch Zusatz eines Gemenges von Benzol und Petroläther zu der abgekühlten Masse konnten die Krystalle von der Flüssigkeit gesondert werden. Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 136°. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_4H_6N_2$	Gefunden
C	58.53	58.58 pCt.
H	7.31	7.39 -
N	34.16	34.40 -

Die neue Verbindung hat demnach die Formel $C_4H_6N_2$; sie ist eine starke Base und konnte leicht in ein gut krystallisirendes Platinsalz verwandelt werden, das folgende Werthe bei der Analyse lieferte:

	Berechnet für $[C_4H_6N_2 \cdot HCl]_2 PtCl_4$	Gefunden
C	16.66	16.20 pCt.
H	2.43	2.46 -
Pt	34.24	34.37 -

Es liess sich nun erwarten, dass das Oxaläthylin dieselbe Zersetzung wie die gechlorte Base, nur in glatterer Weise zeigen würde. Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

Oxaläthylin-Zinkchlorid gab bei der Destillation über Aetzkalk auch Ammoniak ab, aber in weit geringerer Menge. Ein Theil der entweichenden Gase wurde von Brom absorbirt. Das entstandene Bromid siedete nach der Reinigung bei 129° und erwies sich bei der Analyse als Aethylenbromid.

	Berechnet	Gefunden
C	12.76	12.39 pCt.
H	2.12	1.97 -
Br	85.11	85.35 -

Danach will es nahezu scheinen, als habe die Base noch zwei direkt durch Radicale vertretbare Wasserstoffatome. Doch bleibt eine Bestätigung dieser Versuche mit grösseren Mengen Material nöthig.

Jedenfalls musste es uns nach den beim Oxaläthylin gemachten Erfahrungen sehr aussichtsvoll erscheinen, die homologen Oxaline in entsprechender Weise zu zerlegen, und haben wir daher alles uns zu Gebote stehende Material zu dem Zweck benutzt; wie das Folgende zeigen wird, leider nicht mit dem gewünschten Erfolg.

Zunächst spalteten wir das Oxalmethylin. Hier konnten wir im vorgelegten Brom kein Aethylenbromid nachweisen. Die Zusammensetzung des Destillats war auch hier keine einheitliche. Es zerlegte sich in folgende Fraktionen:

1)	95—105°	6 g
2)	105—135°	5 g
3)	135—250°	6—7 g
4)	250—270°	2—3 g

In Fraktion 1—3 konnten wir nur Wasser, Pyrrol, Oxalmethylin nachweisen. Fraktion 4 erstarrte zu Nadeln, welche bei 268° siedeten, bei 136—137° schmolzen und sich bei der Analyse als $C_4H_6N_2$ erwiesen.

Gefunden	
C	58.49 pCt.
H	7.35 -
N	34.13 -

Die Thatsache, dass aus Oxalmethylin bei höherer Temperatur dasselbe Produkt entsteht, wie aus Oxaläthylin, ist um so schwerer zu erklären, als das feste Umwandlungsprodukt mit Oxalmethylin isomer ist. Wir wollen die bei 136—137° schmelzende Base, $C_4H_6N_2$, einstweilen als Para-oxalmethylin bezeichnen. Es ist nun interessant, dass noch eine Base von der einfachen Formel $C_4H_6N_2$ bekannt, wenn auch bis jetzt hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften kaum untersucht ist¹⁾, nämlich das Methylglyoxalin. Diese Beziehung, sowie Erwägungen, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann, hatten uns anfangs hoffen lassen, unter den Spaltungsprodukten des Oxalmethylin dem Glyoxalin selbst zu begegnen. Jedenfalls ist es für uns nöthig, das Methylglyoxalin darzustellen und mit dem Oxalmethylin und Paraoxalmethylin zu vergleichen. Die nöthigen Vorarbeiten sind bereits in Angriff genommen.

Wenn wir erwartet hatten, dass das Oxalpropylin bei seiner Spaltung mit Calciumoxyd uns klarere Aufschlüsse geben würde als das Oxalmethylin, so sahen wir uns auch darin getäuscht. Wir erhielten in diesem Fall in dem gewonnenen Destillat eine viel reich-

¹⁾ Diese Berichte X, 1872.

lichere Quantität einer wie Pyrrol sich verhaltenden Flüssigkeit, als bei den niederen Homologen, als Hauptprodukt aber einen zwischen 250—255° siedenden Antheil, der nicht erstarrte und jedenfalls eine neue Base enthielt. Da eine Reinigung derselben vom beigemengten unveränderten Oxalpropylin jedoch nicht erzielt werden konnte, so liess sich aus der Analyse eine Formel mit Sicherheit nicht berechnen. (Gefunden: C 67.06 u. 66.96; H 9.47 u. 9.44; N 23.43 pCl.)

Wir veröffentlichen diesen Abschnitt unserer Versuche jetzt, weil es längere Zeit dauern wird, ehe das nöthige Material zu neuen Versuchen wieder beschafft ist, die sich dann wesentlich auf eine Untersuchung der bei der Oxydation der chlorfreien Oxaline entstehenden Produkte richten sollen.

84. L. Rügheimer: Ueber Phenylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Dichloräthylbenzol ($C_6H_5CCl_2CH_3$) in alkoholischer Lösung und nachheriges Zersetzen des entstehenden Nitrils mit Barytwasser haben Ladenburg und ich¹⁾ eine Säure erhalten, welche wir — gemäss unserer Ansicht über die Struktur der Atrolactinsäure — Aethylatrolactinsäure nannten. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure ging dieselbe in Atropasäure über.

Versuche, durch Behandeln des Friedel'schen Chlorstyrols ($C_6H_5CCl = CH_2$) mit Cyankalium direkt das Nitril der Atropasäure zu gewinnen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Ich konnte nach dem Verseifen des Reaktionsproduktes mit Barytwasser Atropasäure nicht nachweisen; hingegen gelang es mir, bei diesem Versuche eine andere Säure — die Phenylbernsteinsäure zu isoliren.

Je 4g Chlorstyrol wurden mit $2\frac{1}{2}$ g Cyankalium und 25g Alkohol in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Erst gegen 200° trat sichtlich Einwirkung ein. Ich erhitze 10 Stunden und liess dabei die Temperatur langsam von 200 — 220° steigen. Vom Röhreninhalt wurde hierauf der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit starkem Barytwasser 24 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren eine feste, mit etwas Oel durchtränkte, krystallisirte Säure. Es zeigte sich bald, dass diese Atropasäure nicht sein konnte. Sie war fast unlöslich in Benzol und konnte durch Abwaschen mit solchem leicht vom Oel ge-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2041.