

103. J. Zimmermann: Einwirkung von Chloressigsäureäther auf Phenylendiamin.

[Mittheilung aus dem technol. Institut der Universität Berlin.]

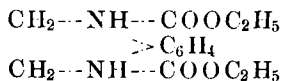
(Eingegangen am 4. März.)

Die Leichtigkeit, mit welcher primäre Monamine auf Chloressigsäure einwirken unter Bildung von Glycocoll einerseits und salzsaures Amin andererseits, macht es wahrscheinlich, dass auch primäre Diamine in demselben Sinne auf halogensubstituirte Essigsäuren einwirken werden. Lässt man 2 Moleküle Phenylendiamin auf 2 Moleküle Monochloressigsäure, beides in Aether gelöst, auf einander reagieren, so erhält man zunächst das in langen Nadeln krystallisirende, monochloressigsäure Phenylendiamin, welches nach Analogie der betreffenden Salze des Anilins, des Ortho- und Paratoluidins mit Wasser gekocht in salzsaures Phenylendiamin und das bezügliche Glycocoll sich umsetzen müsste; der Versuch hat gezeigt, dass die Reaktion nicht im angedeuteten Sinne verläuft, das Salz wird vielmehr beim Kochen mit Wasser wieder zersetzt. Zu günstigeren Resultaten gelangt man, wenn man statt der Chloressigsäure selbst den Aether dieser Säure anwendet.

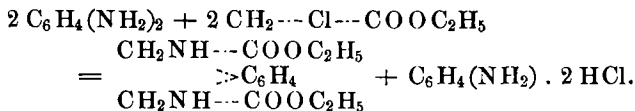
Einwirkung von Monochloressigsäureäthyläther auf Phenylendiamin. Erwärmt man 2 Moleküle Monochloressigsäureäthyläther mit 2 Molekülen Phenylendiamin gelinde über freiem Feuer, so findet nach wenigen Augenblicken unter starker Wärmeentwicklung heftige Reaktion statt. Die Reaktionsmasse wird mit Aether behandelt, wodurch derselben ein beim Verdunsten des Aethers in langen Nadeln krystallisirender Körper entzogen wird; die Krystalle werden zwischen Fliesspapier gepresst und aus Wasser oder sehr verdünntem Spiritus umkrystallisirt, auf diese Weise gereinigt, erhält man einen in verfilzten Nadeln krystallisirenden, bei 73° schmelzenden Körper, der sehr schwerlöslich ist in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	59.99	60.00 pCt.
H	7.33	7.14 »

Die berechneten Werthe entsprechen der Formel $C_{14}H_{20}N_2O_4$, welche den Körper als



d. h. als *m*-Phenylendiglycocolläthyläther auffassen lässt. Die Reaktion hat nach folgender Gleichung stattgefunden:



Auch Toluylendiamin wirkt in analoger Weise auf Chloressigsäureäther, doch habe ich den bereits erhaltenen und gut krystallisirten Körper noch nicht analysirt; ich behalte mir vor, später darauf zurückzukommen und beabsichtige auch die isomeren Phenylendiamine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

104. C. Forst und Chr. Böhringer: Weitere Beobachtungen über Verhalten und Vorkommen von Cinchotin, Hydrocinchonidin und Hydrochinidin.

(Eingegangen am 4. März.)

Unsere in diesen Berichten bereits mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die wichtigeren Chinaalkaloide hatten uns zu Resultaten geführt, die nicht ungezwungen erklärbar waren. Aus dem Umstande, dass sämmtliche Fraktionen von Cinchoninsulfat verschiedenster Abkunft bei der gemässigten Oxydation mit diesem Reagenz regelmässig fast genau die gleiche Menge an Cinchotin (Hydrocinchonin) lieferten, hatten wir natürlich geschlossen, dass die letztere Base bei der Oxydation gebildet werde und nicht präexistiren könne, da andernfalls beim öfteren Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln eine Anreicherung der löslicheren Base in den späteren Krystallisationen zu erwarten gewesen wäre. Wir wurden in unserer Annahme wesentlich bestärkt, als wir bei analog ausgeführter Oxydation des Cinchonidins und des Chinidins ebenfalls je eine neue und zwar auch wieder um je zwei Atome Wasserstoff reichere Base erhielten, und für das Chinin ähnliche Verhältnisse wahrscheinlich machten.

Andererseits ist aber die Bildung wasserstoffreicherer Substanzen in Folge eines Oxydationsvorganges sehr unwahrscheinlich, so dass wir es für unabweislich hielten neue Versuche anzustellen, um die Frage definitiv zu entscheiden, um so mehr als Skraup¹⁾ abweichende Resultate erhalten hatte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 368.