

Da wir im hiesigen Laboratorium mit weiteren Arbeiten über Derivate des Dibromacetophenons beschäftigt sind, insbesondere auch beabsichtigen demnächst über Derivate des Nitrobromacetophenons Mittheilung zu machen, bitten wir uns dieses Gebiet noch einige Zeit zu reserviren.

Karlsruhe, Chem. techn. Laboratorium d. techn. Hochschule.

444. C. Engler und P. Riehm: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin.

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge einer im Journ. f. prakt. Chem. (1885, p. 48) erschienenen vorläufigen Notiz C. Beyer's »über ein Homologes des Chinolins« und einer erst kürzlich erfolgten Patentanmeldung betreffend »die Darstellung blauer Farbstoffe durch Oxydation der Condensationsproducte aus Acetonen der Fettreihe und Dimethylanilin« sehen wir uns veranlasst, die Resultate in der Kürze mitzuthemen, welche wir in weiterer Verfolgung einer schon früher in Gemeinschaft mit H. Heine¹⁾ von dem einen von uns sowie auf Veranlassung des letzteren von M. Pauly²⁾ ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung von Aceton auf Anilin erhalten haben. Es war zunächst unsere Absicht, über die damals aufgefunden Base uns näheren Aufschluss zu verschaffen. Trotzdem wir aber bei unseren neuerdings ausgeführten Versuchen eine auf die Formel $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gut stimmende Analyse eines schwefelsauren Salzes erhalten haben, glauben wir doch mit Aufstellung einer definitiven Constitutionsformel für die Base noch zurückhalten zu sollen und bringen die folgenden Resultate über die Bildung von Chinolinkörpern, ohne damit die wohlberechtigten Prioritätsansprüche C. Beyer's beeinträchtigen zu wollen, insbesondere deshalb gerade jetzt, weil der Eine von uns durch eine über $\frac{1}{4}$ Jahr sich erstreckende Studienreise daran verhindert sein wird, diesen Gegenstand mit wünschenswerther Raschheit verfolgen zu können.

1 Mol. salzsaures Anilin wurde mit 2 Mol. Aceton mit oder ohne Condensationsmittel, als welche wir Aluminiumchlorid, Phosphorchlorür etc. zur Anwendung brachten, ca. 3 Tage lang auf 180° erhitzt. Die

¹⁾ Diese Berichte VI, 642.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 220.

Röhren zeigten starken Druck und das beim Öffnen entweichende Gas erwies sich bei der Analyse als fast reines Sumpfgas.

8 ccm desselben mit 16 ccm Wasserstoff und 165 ccm Luft vermischt, im Hempel'schen Apparat zur Explosion gebracht, ergab eine durch das Gas verursachte Volumverminderung im einen Fall von 23.2 in einem anderen von 23.4 ccm, während für Sumpfgas sich 24 ccm berechnen.

Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen und damit einige Stunden gekocht. Aus der von dem ausgeschiedenen theerigen Rückstand, welcher Condensationsproducte des Acetons und schwach basische Substanzen enthält, abfiltrirten wässrigen Lösung erhält man durch fractionirte Fällung mit Natronlauge zunächst eine rothbraune Base, aus welcher Farbstoffe erhalten werden können, dann eine Abscheidung, welche die noch näher zu beschreibende Chinolinbase enthält und schliesslich noch unverändertes Anilin. Die in der mittleren Fraction enthaltene basische Substanz kann man entweder erst mit Wasserdämpfen übertreiben und so von den noch höher siedenden Basen trennen, oder einfach durch Aufnahme mit Aether und Verjagen des letzteren fractionirt destilliren. Aus dem von 250—280° übergehenden Theil erhält man auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Ausscheidung des schwefelsauren Salzes der neuen Chinolinbase, welches durch Umkrystallisation aus Alkohol zu reinigen ist. Man kann statt dessen auch durch Zusatz von Chromsäure die noch beigemischten Verunreinigungen zerstören und erhält dabei das in kaltem Wasser schwer lösliche Chromat.

Auch aus dem zwischen 280—300° siedenden Fractionstheil lässt sich noch etwas schwefelsaures Salz der neuen Base gewinnen. Dasselbe erscheint jedoch durch geringe Verunreinigungen, welche sich auch durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht entfernen lassen, gefärbt. Aus diesen Rückständen dieser beiden Fractionen erhielten wir eine aus Aether in Blättern krystallisirende basische Substanz, deren Salze wenig Krystallisationsvermögen haben.

Auch in den niederen Fractionen von 200—250° sind Condensationsproducte des Acetons mit Anilin enthalten, welche ziemlich schwierig von dem noch beigemengten Anilin und den höheren Basen zu trennen sind. Ein aus der Fraction von 235—240° dargestelltes schwefelsaures Salz, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, enthält möglicherweise oben erwähnte, von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit H. Heine dargestellte Verbindung; einen sicheren Schluss lassen jedoch die bisher ausgeführten Elementaranalysen noch nicht zu. — Da wir vermutheten, dass das Aceton erst in Mesityloxyd übergehe, ehe es durch Einwirkung auf Anilin einen Chinolinkörper bildet, wurde auch Mesityloxyd direct auf Anilin zur Einwirkung gebracht. In der That erhält man auch hierbei und zwar durch Erhitzen molekularer Mengen

von Mesityloxyd und von salzsaurem Anilin im zugeschmolzenen Rohr auf 130° die gesuchte Base. Die Ausbeute ist hierbei eine ungleich bessere.

Das saure, chromsaure Salz, $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, ist die charakteristischste Verbindung der neuen Chinolinbase, die wir bisher gefunden haben; in kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt aus heisser, nicht zu concentrirter, wässeriger Lösung bei langsamer Abkühlung in centimeterlangen, feinen Nadeln von hellorange gelber Farbe, aus concentrirteren Lösungen und bei rascherer Abkühlung bildet es concentrisch gruppirte, flache Krystallnadeln. Es zersetzt sich beim Stehen an der Luft etwas, ebenso beim Erhitzen. Da sowohl die freie Base als auch das schwefelsaure und das salzsaure Salz in Folge der Ausscheidung coksartiger Kohle sehr schwierig verbrennen, wurde das chromsaure Salz der Elementaranalyse unterzogen, welche folgende Resultate ergab:

	Berechnet für $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	49.53	49.34	49.28	— pCt.
H	4.50	4.75	4.74	— »
N	5.25	—	—	5.53 »

Das saure, schwefelsaure Salz, $C_{11}H_{11}NH_2SO_4$, ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich, schwer löslich in Weingeist. Es krystallisirt ohne Krystallwasser in concentrisch gruppirten Nadeln und schmilzt unter vorhergehender theilweiser Zersetzung bei 225—228°. Zwei Schwefelsäurebestimmungen des bei 110° getrockneten Salzes ergaben:

	I.	II.
H_2SO_4	38.38	38.37 pCt.

was hinreichend genau mit der Formel $C_{11}H_{11}NH_2SO_4$, welche 38.43 pCt. verlangt, übereinstimmt. Auch die bei der Elementaranalyse gefundenen Wasserstoffmengen (4.9 und 4.7 pCt.) stimmen ausreichend mit der aus obiger Formel berechneten (5.09 pCt.) überein. Dagegen ergaben die Kohlenstoffbestimmungen aus schon oben angeführtem Grunde zu wenig Kohlenstoff und keine unter sich übereinstimmenden Resultate.

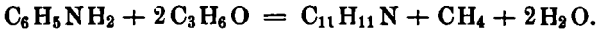
Das salzsaure Salz, $C_{11}H_{11}NHCl$, erhält man am besten rein durch Sublimation einer zur Trockne verdampften, wässerigen Lösung. Es bildet dabei sehr schöne, fein verästelte, flache Krystallnadeln, die sich in Wasser und in Weingeist leicht lösen. Ein sublimirtes und aus Weingeist umkrystallisirtes Salz ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{11}NHCl$	Gefunden
Cl	18.86	18.78 pCt.

Die aus dem schwefelsauren Salz mittelst Natronlauge ausgeschiedene freie Base bildet eine schwach gelblich gefärbte, verhältnissmässig dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die einen dem Chinolin sehr ähnlichen Geruch besitzt und bei 263—265° (uncorr.) siedet. Alle ihre Salze besitzen einen intensiv bitteren Geschmack.

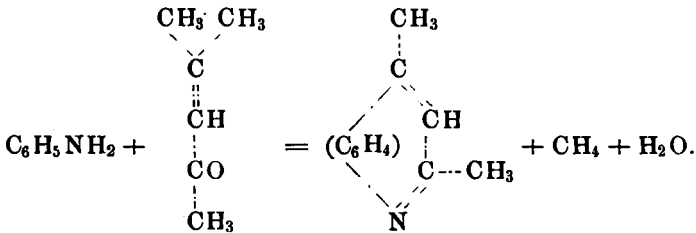
Beim Erwärmen des schwefelsauren Salzes mit dem vierfachen Gewicht 10procentiger, rauchender Schwefelsäure bildet sich eine in Nadeln krystallisirende Sulfosäure.

Die Bildung der neuen Base geht aller Wahrscheinlichkeit nach unter Einwirkung zweier Moleküle Aceton auf ein Molekül Anilin vor sich:

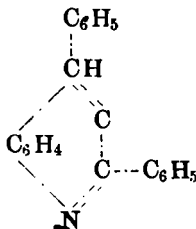


Für den Verlauf der Reaction nach dieser Gleichung spricht unter Anderem auch das Auftreten jener relativ grossen Menge Sumpfgas, die wir nachgewiesen haben.

Zur Aufklärung der Constitution der neuen Base ist ganz besonders ihre Bildung durch Einwirkung von Mesityloxyd auf Anilin geeignet, indem für diese die folgende Reaktionsgleichung als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden muss:



Demnach muss die Base als ein im Pyridinkern dimethylirtes Chinolin und zwar höchst wahrscheinlich als das α - γ -Dimethylchinolin betrachtet werden. Auch bei der Einwirkung von Acetophenon auf Anilin ist es uns gelungen, eine in Gestalt ihres Sulfates gut krystallisirende Verbindung zu isoliren, deren Constitution, falls die Reaction in analoger Weise wie beim Aceton verläuft, die eines diphenylirten Chinolins,



sein müsste. Hierüber sowohl, als auch über die oben erwähnte neben dem Dimethylchinolin entstehende Substanz und über einige weitere bereits begonnene Versuche möchten wir uns spätere Mittheilung vorbehalten.

Chem.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

445. F. Raschig: Einwirkung des Broms auf Dimethylamin.

(Eingegangen am 13. August.)

Setzt man einen Ueberschuss von Bromwasser zu Dimethylaminlösung, so fällt ein schön gelber, voluminöser Niederschlag, der sich beim Schütteln zusammenballt und leicht abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen schon bei etwa 60° unter Entwicklung von Bromdämpfen, verflüchtigt sich unter Verbreitung eines bromartigen Geruches schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich stark, so dass grössere Mengen über Nacht vollständig verschwunden sind, und konnte daher nur in der Weise zur Analyse fertig erhalten werden, dass die gelbe, mit Wasser ausgewaschene Masse auf poröse Thonplatten gestrichen und in einen Schwefelsäureexsiccator gebracht wurde, den man $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch fortwährend evacuirte. Es hinterbleibt ein vollkommen trockenes Pulver, dessen Analysen gelingen, wenn man mit dem Wägen und Einführen in die Verbrennungsröhre schnell vorgeht.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_2H_{10}NBr_3O_2$.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	7.12	—	—	—	7.50 pCt.
H	3.06	—	—	—	3.12 »
N	—	4.18	—	—	4.38 »
Br	—	—	74.62	74.86	75.00 »

Die vom gelben Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben überschüssigem Brom noch bromwasserstoffsäures Dimethylamin; das beim Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 110° zurückbleibende, sehr hygroskopische Salz enthielt 62.68 pCt. Br (berechnet für $(CH_3)_2NH_2Br$: 63.48 pCt.).

Dampft man Niederschlag wie Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid zur Trockne, trennt den Ueberschuss von Platinchlorid durch