

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas; Tome IV, No. 8. Leide 1885.
144. Annali di chimica et di farmacologia. Vol. III, No. 1. Milano.
26. Neues Handwörterbuch der Chemie; redig. v. von Fehling, fortges. von Carl Hell. Bd. IV, Lfrg. 2. Braunschweig 1886.
134. Roscoe, H. E. und Schorlemmer, C. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. IV. Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. II. Theil, 1. Abtheilung. Braunschweig 1886.
514. Fresenius, C. Remigius. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 15. Aufl. Braunschweig 1886.
1835. Hesekiel, Adolf. Die Pyridinbasen in der chemischen Litteratur. Ueber β -Picolin, β -Pipecolin und die Synthese einiger Homologen des Pyridins. Inaug.-Dissert. (Kiel) Hamburg 1886.
1836. Hamberg, N. P. Undersökning af ölets alkoholer.
1837. Alexejeff, P. Beiträge zur Geschichte des chemischen Laboratoriums zu Kiew. Kiew 1886. (In russischer Spr.)
66. Polytechnisches Notizblatt. Gegründet von Rud. Böttger; herausg. von Theodor Petersen. 37.—40. Jahrg. (1882—1885). Frankfurt a.M.

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

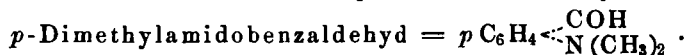
Mittheilungen.

82. P. Boessneck: Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 11. Februar.)

[Zweite Mittheilung.]

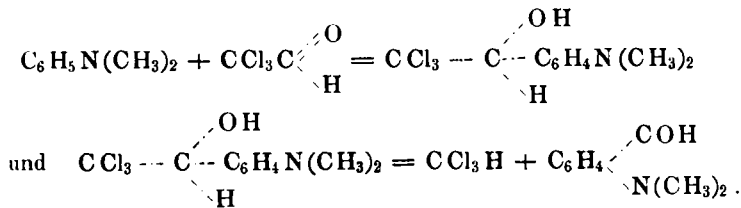
Condensation von Chloralhydrat mit Dimethylanilin.



Bei weiterem Verfolgen der unter obigem Titel bereits beschriebenen Reaction ¹⁾, musste es zunächst meine Aufgabe sein, genügende Beweise für die Auffassung des durch Erhitzen mit Alkalien aus dem Condensationsproduct von Dimethylanilin und Chloralhydrat erhaltenen

¹⁾ P. Boessneck, Diese Berichte XVIII, 1516.

Körpers als Dimethylamidobenzaldehyd zu erbringen. Man nahm an, dass die beiden Reactionen nach folgenden Gleichungen verliefen:



Folgendes sind nun die bei einer Elementaranalyse der in vacuo bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung erhaltenen Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{COH} \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
C	72.135	72.48 pCt.
N	7.40	7.38 »

Es war leicht zu entscheiden, ob in diesem Dimethylamidobenzaldehyd ein Parasubstitutionsproduct vorlag. Durch Condensation desselben mit Dimethylanilin musste — analog der Bildung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans aus Benzaldehyd und Dimethylanilin — das Hexamethylparaleukanilin, die Leukobase des Methylviolets entstehen. Dieselbe enthält ohne Zweifel alle drei Dimethylanilinreste in der Parastellung zum verbindenden Methankohlenstoff; für zwei derselben ist die Parastellung dadurch nachgewiesen, dass es, — nach einem Patent der badischen Anilin und Sodafabrik — mit Leichtigkeit gelingt, das Tetramethyldiamidobenzophenon, Schmp. 179^o, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Dimethylanilin in das Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol überzuführen. A. W. Hofmann¹⁾ hat das Reductionsproduct desselben mit dem von O. Fischer, Körner und German²⁾ auf synthetischem Wege erhaltenen Hexamethylparaleukanilin identificirt.

Synthese des Hexamethylparaleukanilins.

Die Condensation des Dimethylamidobenzaldehyds mit Dimethylanilin unter Zuhülfenahme von Zinkchlorid erfolgt nicht bei Wasserbadtemperatur. Man muss das Gemisch der Substanzen im Oelbad bis 170^o erhitzen, ehe eine Reaction eintritt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt um das Zinkchlorid zu entfernen. alsdann das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 767.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2909; XVII, 99.

abgetrieben, wobei das Condensationsproduct als roth gefärbte Masse zurückbleibt. Dieselbe giebt in Eisessig-Lösung mit Bleisuperoxyd eine intensive Blauviolett färbung, enthält also das Hexamethylparaleukanilin.

Weit eleganter und glatter verläuft die Condensation, wenn man in das Gemisch von Dimethylanilin und Dimethylamidobenzaldehyd trockene Salzsäure einleitet, ohne die Masse zu kühlen. Man digerirt nach dem Absättigen mit Salzsäure etwa noch eine Stunde im kochenden Wasserbad, macht nach Zusatz von Wasser schwach alkalisch und entfernt überschüssiges Dimethylanilin durch Einleiten von Wasserdämpfen. Die zurückbleibende, erstarrende Masse giebt beim Auskochen mit Alkohol chemisch reines Hexamethylparaleukanilin, dessen Schmelzpunkt, vollständig übereinstimmend mit dem einer Probe desselben Körpers aus Orthoameisensäureäther und Dimethylanilin gewonnen, bei 172—173° C. liegend gefunden wurde. Der zur Condensation verwandte Dimethylamidobenzaldehyd ist daher ein Parasubstitutionsproduct.

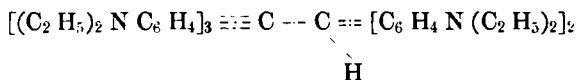
Der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd war früher nur in geringer Menge erhalten worden. Die Spaltung des Dimethylamidophenyl-oxytrichloräthans mit wässrigem Kalihydrat ergab schlechte Ausbeuten an der Verbindung. Ein vorläufiger Versuch mit alkoholischem Kali führte zu einem günstigeren Resultat und es ist nun constatirt worden, dass diese Spaltung glatt verläuft bei Anwendung der theoretisch nöthigen Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung. Man braucht nach eingetretener Reaction nur den Alkohol im Wasserbade zu verdampfen um den *p*-Dimethylamidobenzaldehyd beim Erkalten sofort fest, ziemlich rein und in reichlicher Ausbeute zu erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von Wasser gelingt die vollständige Reinigung.

Auf diese Weise bereitet, wird der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen, die nach mancher Richtung hin von Interesse sind.

Condensation von Chloralhydrat mit Diäthylanilin.

Wie bei Anwendung von Dimethylanilin, so kann auch die Condensation von Diäthylanilin mit Chloralhydrat in verschiedener Weise eintreten. Auch hier kann man jedoch durch Einhalten einer bestimmten Temperatur den Verlauf der Reaction beliebig leiten. Arbeitet man nämlich bei Wasserbadtemperatur (20 Th. Chloralhydrat, 50 Th. Diäthylanilin, 10 Th. Zinkchlorid), so färbt sich die Masse bald blaugrün und wird nach etwa 5 Stunden zäh. Man löst in verdünnter Schwefelsäure und fällt mit Ammoniak im Ueberschuss. Die aus-

geschiedene halb feste Masse behandelt man mit Aether, wobei der Körper

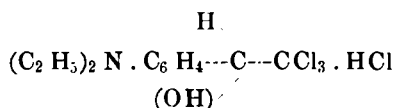


rein weiss zurückbleibt. Er ist in Alkohol etwas leichter löslich als das entsprechende Dimethylanilincondensationsproduct (Fischer), giebt wie dieses durch Oxydation einen blaugrünen Farbstoff und schmilzt bei 158° C.

Aus der, nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden theerartigen Masse konnte ein krystallinischer Körper nicht gewonnen werden.

Anders verläuft die Condensation von Diäthylanilin mit Chloral bei Einhaltung niederer Temperaturen. 20 g Chloralhydrat wurden in 60 g Diäthylanilin gelöst und in die Mischung 10 g Zinkchlorid unter gutem Umrühren eingetragen. Nach etwa 2 tägigen Stehen bei circa 40° C. wurde die Masse mit Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak im Ueberschuss das Zinkoxyd gelöst und die organischen Basen mit Aether ausgeschüttelt. Das substituirte Aethanproduct (Schmp. 158°) ist dabei nicht entstanden. Die nach dem Verdunsten des Aethers durch Wasserdampf vom überschüssigen Diäthylanilin befreite Substanz wurde in starker Salzsäure gelöst und der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen haben sich am Boden des Gefässes harte Krystalle abgeschieden, die abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Man erhält auf diese Weise das

salzsaure Diäthylamidophenylxytrichloräthan

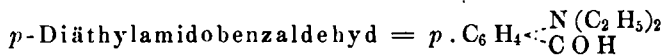


in deutlich ausgebildeten Würfeln (das niedere Homologe krystallisirt in Nadeln).

Berechnet für		Gefunden		
(C ₂ H ₅) ₂ N · C ₆ H ₄ --- C --- CCl ₃ · HCl	HCl	I.	II.	III.
10.96	10.96	10.71	10.75	11.30 pCt.

Die aus dem Chlorhydrat mit Alkali abgeschiedene freie Base konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern hinterblieb stets als gelbes Oel, welches mit Salzsäure sofort unter Salzbildung erstarrt.

Das Diäthylamidophenylxytrichloräthan erleidet mit Alkali dieselbe Spaltung wie sie für das Dimethylanilincondensationsproduct beschrieben wurde. Der dabei resultirende



ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, selbst Wasser löslich und krystallisirt aus letzterem in Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 41° C.

Die Condensation der tertiären aromatischen Amine mit Chloralhydrat und Spaltung der erhaltenen Producte mit Alkali scheint ein einfacher Weg zu sein, um zu (para) substituirten aromatischen Aldehyden zu gelangen.

Leipzig-Lindenau, im Februar 1886.

83. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Wenn man bedenkt, wie viel mühevoll Untersuchungen bereits über die Säuren der Galle und namentlich über die Cholsäure ausgeführt worden sind, so muss es auffallend erscheinen, dass man bis jetzt so wenig Aufschluss über die Constitution dieser Substanzen gewonnen hat. Man ist fast versucht, diesen Umstand der bisher befolgten Einseitigkeit in der Methode der Untersuchung zuzuschreiben; dieselbe bestand fast ausschliesslich in dem Studium der Wirkung von Oxydationsmitteln. Hierbei hat man zwar eine Reihe von wohldefinierten kohlenstoffärmeren Säuren erhalten, allein dieselben sind bisher ebensowenig von bekannten Stoffen abzuleiten wie die Cholsäure selbst. Der Gedanke, dass die Verfolgung einer anderen Untersuchungsmethode vielleicht eher geeignet sei, die Cholsäure auf bekannte Verbindungen zurückzuführen, hat mich vor einigen Monaten veranlasst, mich eingehender mit der Cholsäure zu beschäftigen. Die wenigen Beobachtungen, welche mir vorliegen, möchte ich mir erlauben in Kürze aufzuzeichnen, indem ich mir vorbehalte, darüber in der Zeitschrift für physiologische Chemie eingehender zu referiren.