

109. Leonhard Limpach: Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine.

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

Die Substitution der Phenylwasserstoffatome im Anilin und dessen Homologen durch Alkylgruppen, die sogenannte Kernsynthese aromatischer Monamine, hat seit ihrer Entdeckung durch A. W. Hofmann und C. A. Martius ¹⁾ zahlreiche Forscher beschäftigt. Aus den veröffentlichten Untersuchungen lässt sich aber bislang eine bestimmte Gesetzmässigkeit nicht ableiten, und möchte ich deshalb im Folgenden über eine Arbeit berichten, die geeignet erscheint, die Gesetze, nach welchen diese Reaction verläuft, zu erklären. Der Grundgedanke derselben war folgender: vom Anilin ausgehend sollten durch Substitution je eines Wasserstoffatoms durch Methyl successive die sämtlichen Isomeren und Homologen dargestellt werden. Die Untersuchung erschien anfangs, wegen der mühsamen Reinigung der durch Umlagerung erhaltenen Basengemenge, ziemlich aussichtslos, konnte schliesslich aber doch durch Ueberführen der verschiedenen Basen in die Formylverbindungen und Reinigen der letzteren durch fractionirte Krystallisation mit dem gewünschten Erfolge zu Ende geführt werden.

Die Umlagerungen wurden sämtlich durch Erhitzen je eines Moleküles salzsaurer Base mit einem Molekül Methylalkohol auf 250 bis 300^o unter Druck ausgeführt. Als Ausgangsmaterial diente vorerst Anilin.

Aus salzsaurem Anilin erhielt ich, entsprechend den Angaben A. W. Hofmann's ²⁾ Paratoluidin. Ortho- und Metatoluidin konnten nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Es tritt in diesem Falle das Methyl zunächst ausschliesslich in Parastellung zur Amidgruppe. Gleichzeitig wurden jedoch geringe Mengen höher siedender Basen erhalten und diese erwiesen sich als ein Gemenge von 1. 3. 4-Metaxylidin und Mesidin. Die Trennung respective Reindarstellung letzterer Amine geschah nach folgender Methode: In dem über 200^o siedenden Basengemenge wurden die primären Basen nach der üblichen Weise in die Diazoverbindungen übergeführt und diese durch Ausschütteln mit Aether von den als Nitrosamine ölig abgeschiedenen secundären Basen befreit und dann mit β -Naphtholsulfosäuren in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen combinirt. Letztere ergaben nach Abfiltriren und Abpressen von den Mutterlaugen, welche eventuell vorhandene tertiäre Basen enthalten konnten, durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure die salzsauren und schliesslich nach dem

¹⁾ Diese Berichte IV, 742.

²⁾ Diese Berichte V, 704.

Alkalischmachen durch Ausschütteln mit Aether oder durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf die freien Monamine. Das so erhaltene Gemenge der primären Basen wurde mit der hinreichenden Quantität Ameisensäure versetzt und die Bildung der Formylverbindungen durch schwaches Erwärmen unterstützt. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse schied dann beim Umkrystallisiren aus Alkohol als erste Fraction lange, derbe Nadeln ab, welche constant bei 177° schmolzen und sich als reines Formylmesidin erwiesen.

	Gefunden	Berechnet
C	73.37	73.62 pCt.
H	8.22	7.97 »

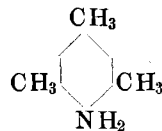
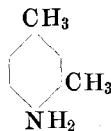
Nach dem Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure destillirte die Base bei $232-234^{\circ}$.

Die alkoholische Lösung, welche auch nach längerem Stehen keine Krystalle mehr abschied, wurde mit so viel Wasser versetzt, dass milchige Trübung eintrat, dann wurde erwärmt und langsam erkalten gelassen. Hierbei schied sich eine weitere Krystallmenge in grossen Prismen ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 113.5° schmolzen und nach dem Verseifen eine Base vom Siedepunkt $216-217^{\circ}$ geben. Letztere war reines 1.3.4-Metaxyloidin.

Aus den letzten Mutterlaugen konnten nur noch Krystalle erhalten werden, welche unterhalb 60° schmolzen und nach dem Verseifen festes Paratoluidin lieferten.

Ausser den genannten drei primären Basen waren weitere Isomere oder Homologe nicht entstanden.

Ich habe aus Anilin sonach Paratoluidin, Metaxyloidin und Mesidin erhalten und tritt demgemäss die Methylgruppe zunächst in die Parastellung, Paratoluidin, dann in die erste der beiden Orthostellungen, 1.3.4-Metaxyloidin, und schliesslich in die zweite Orthostellung, Mesidin,



bildend.

Ortho- und Paratoluidin ergaben genau entsprechende Resultate; beide lieferten nur 1.3.4-Metaxyloidin und Mesidin.

Salzsaures 1.3.4-Metaxyloidin gab, wie Hofmann¹⁾ schon vor längerer Zeit nachgewiesen, nur Mesidin. Bei letzterem zeigte

¹⁾ Diese Berichte X, 715; vergl. auch Eisenberg, diese Berichte XV, 1012 und Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2681.

sich der Versuch einer weiteren Kernmethylierung erfolglos und wären sonach die in Metastellung zur Amidgruppe stehenden Wasserstoffatome nicht durch Alkylgruppen substituierbar. Dieser Beobachtung steht eine Angabe von Nölting und Baumann¹⁾ gegenüber. Die Genannten haben das Mesidin in ein tetramethylirtes Amidobenzol übergeführt, welches sie mit der aus Pseudocumidin unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Base identificiren. Ich habe deshalb diesen Versuch mit der grössten Sorgfalt wiederholt und salzsaures Mesidin mit Methylalkohol so lange auf 300° erhitzt, bis zum Theil schon Verharzung resp. Abspaltung von Chlorammonium eingetreten war, aber niemals konnte ich nach der oben beschriebenen Methode, d. h. durch Ueberführen der primären Basen in Azofarbstoffe und Reduction derselben u. s. w. eine andere primäre Base erhalten als chemisch reines Mesidin, das Ausgangsmaterial, welches sich der Reaction entzogen hatte. Ausserdem waren nur secundäre und tertiäre Basen entstanden.

Die erhaltene Formylverbindung krystallisirte in langen, derben Nadeln und schmolz constant bei 177°.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{10}H_{13}NO$	für $C_{11}H_{15}NO$
C	73.24	73.62	74.60 pCt.
H	8.27	7.97	8.47 >

Die durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Base destillirte bei 232—233°, d. h. genau dem Siedepunkt des angewandten Mesidins.

Nachdem nunmehr constatirt war, dass aus Anilin, beziehentlich Orthotoluidin, Paratoluidin und Metaxyloidin nur Mesidin erhalten werden kann, lag der Gedanke nahe, das von Wroblewsky²⁾ zuerst dargestellte symmetrische Metaxyloidin 1.3.5 als weiteres Ausgangsmaterial zu benutzen, um von diesem aus zu einem Cumidin und zum tetra- und pentamethylirten Amidobenzol zu gelangen. In der That verlief dieser Versuch glatt in der gewünschten Weise.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1149.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 91.