

277. R. Leuckart und H. Janssen:
 Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Desoxybenzoïn.
 Symmetrisches Diphenyläthylamin.

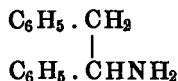
(Eingegangen am 31. Mai.)

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Aldehyd- und Keton-artige Verbindungen haben Resultate ergeben, die den früher mitgetheilten¹⁾ sich anschliessen. In den meisten Fällen nimmt das nascirende Kohlenoxyd Sauerstoffatome auf und es bildet sich durch Addition von Ammoniak die betreffende Base. Die Ausbeuten sind meist quantitativ.

Selten treten völlige Reductionen ein, doch habe ich auch derartige Fälle beobachtet.

Diketone lassen sich ebenfalls in Reaction bringen.

Ausser den aromatischen sind auch Derivate der Methanreihe befähigt mit Ammoniumformiat zu reagiren. Hier entstehen meist Condensationsproducte vom Charakter der Pyridinkörper. Ueber diese Körper werde ich demnächst berichten. Die Bildung und Untersuchung des symmetrischen Diphenyläthylamins



ist in den folgenden Mittheilungen enthalten.

Ein Theil Desoxybenzoïn (ca. 3 g) mit 2 Theilen trockenem Ammoniumformiat werden in Röhren eingeschlossen und 4—5 Stunden auf 220—230° erhitzt. Die abgeschiedene feste Masse, Formylverbindung, wurde mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali in einem Kolben am Rückflusskühler 2—3 Stunden auf dem Wasserbade zur Verseifung gekocht und das Product der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die stark alkalisch reagirende Base ging ziemlich schwer über. Das Destillat wurde alsdann mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine geringe Menge des mit Wasserdampf übergegangenem Bestandtheils als unlöslich erwies. Diese unlösliche Substanz wurde nach dem Concentriren der Flüssigkeit durch Filtration entfernt und als unverändertes Desoxybenzoïn erkannt (55°).

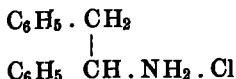
Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab, welche abgepresst und aus Wasser unter gleichzeitiger Behandlung mit Thierkohle umkrystallisirt wurden. So gereinigt schied sich aus der wässerigen Lösung das salzsaure Salz der Base in farblosen, langen Nadeln aus, welche sich zu rundlichen Aggregaten ansetzten.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2341; XIX, 2128; XX, 3441.

Von diesem Salz wurden eine Chlor- und Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Die Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

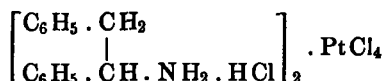
0.2088 g lieferten 0.1316 g Chlorsilber = 15.58 pCt. Chlor; berechnet 15.20 pCt. für die Formel



Bei der Stickstoffbestimmung (25° und 754 mm Druck) ergaben 0.2874 g Substanz 16.0 ccm Stickstoff = 0.0170 g oder 5.924 pCt. Stickstoff; berechnet 6.00 pCt. Stickstoff für obige Formel.

Weiter wurde die Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestimmt, welches aus Wasser in schönen gelben Blättchen krystallisiert erhalten wurde. — Die Analyse ergab Folgendes:

0.0568 g lieferten 0.0137 g Platin = 24.12 pCt.; berechnet 24.44 pCt. für die Formel:

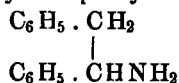


Das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid krystallisiert aus wenig Wasser in langen Blättern, welche Flügeldecken ähnlich erscheinen.

Gleich dem salzsauren Salz, sind auch das salpetersaure und das schwefelsaure Salz schön krystallisierte Körper.

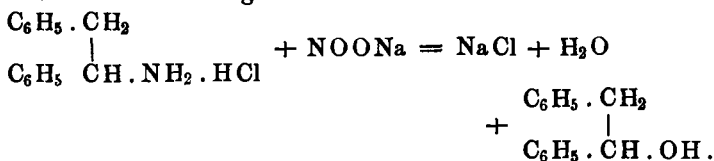
Von diesen, welche beide durch Lösen der durch Natronlauge aus dem salzsauren Salz abgeschiedenen Base in der betreffenden Säure erhalten wurden, krystallisiert das salpetersaure Salz in feinen Nadeln, während das schwefelsaure Salz sich aus der wässrigen Lösung in grossen, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln ausscheidet.

Um einen weiteren Beweis zu erbringen, dass wir es mit der Base Benzyl-Benzylamin bzw. sym. Diphenyläthylamin



zu thun hatten, führten wir sie mit salpetriger Säure in den entsprechenden Alkohol über.

1 Molekül des salzsauren Salzes wurde in Wasser gelöst, mit 1 Molekül Natriumnitrit versetzt und ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Eine lebhaftige Stickstoffentwicklung zeigte, dass die gewünschte Reaction eingetreten war:

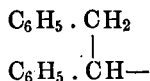


Das Reactionsproduct musste also Toluylenhydrat sein. Nach beendigter Reaction hatte sich unten am Boden des Kolbens ein dem

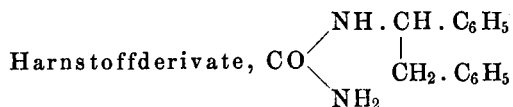
Desoxybenzoin ähnliches Oel (wenn letzteres unter Wasser geschmolzen wird) angesammelt, welches nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrte. In Alkohol gelöst krystallisirte der Körper in kleinen Nadeln aus. Diese Krystalle schmolzen glatt bei 62° , dem Schmelzpunkt des Toluylenhydrats, und erlaubten somit den Rückschluss, dass die erhaltene Base in der That das sym. Diphenyläthylamin darstellte.

Die Base selbst wurde aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge abgeschieden, in Aether gelöst, mit Aetzkali getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Sie ist unzersetzt destillirbar und siedet bei $309-310^{\circ}$ bei 737 mm. In Aether und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, wenig in Wasser. Den Lösungen verleiht sie eine stark alkalische Reaction. Beim Stehen an der Luft verwandelt sie sich schnell in das carbaminsaure und zum Theil auch in das kohlen-saure Salz.

Mit Schwefelkohlenstoff bildet die Base in ätherischer Lösung momentan das Aminsalt der durch den Rest



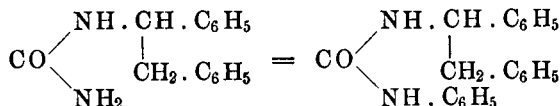
substituirten Dithiocarbaminsäure, welches mit Silbernitrat das betreffende Silbersalz liefert, das seinerseits in wässriger Lösung beim Erhitzen Schwefelsilber abspaltet und den charakteristischen Geruch von einem Senföl erkennen lässt.



Fügt man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base eine Lösung von isocyansaurem Kalium, so scheidet sich nach einiger Zeit eine feste Masse ab, welche auf dem Wasserbade erweicht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem eine geringe Menge Alkohol zugesetzt war, wurde der Körper in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei $98-99^{\circ}$.

Die Analyse zeigte folgendes Resultat:

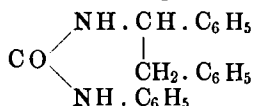
0.1965 g ergaben 0.5429 g Kohlensäure und 0.1192 g Wasser = 75.35 pCt. Kohlenstoff und 6.74 pCt. Wasserstoff; berechnet 75.00 pCt. Kohlenstoff und 6.67 pCt. Wasserstoff für die Formel:



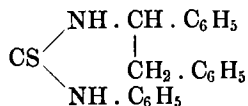
Setzt man zu der ätherischen Lösung der Base Phenylisocyanat, so scheidet sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung das phenylirte Harnstoffderivat aus, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Es hat den Schmelzpunkt 129° .

Die Stickstoffbestimmung dieses Derivates ergab Folgendes:

0.2834 g lieferten 21.1 ccm gemessen bei 7° und 748 mm = 0.0252 g oder 8.888 pCt. Stickstoff; berechnet 8.86 pCt. Stickstoff für die Formel



Thioharnstoffderivat,

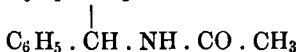
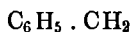


Behandelt man, wie beim Vorhergehenden, die ätherische Lösung der Base mit Phenylsenfö, so scheidet sich sofort unter Erwärmung das phenylirte Thioharnstoffderivat ab, welches aus vielem Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirt. Schmelzpunkt 170°.

Die Schwefelbestimmung ergab aus:

0.1805 g Substanz 0.1339 g Baryumsulfat = 10.13 pCt. Schwefel; berechnet

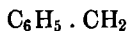
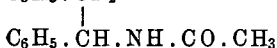
9.64 pCt. Schwefel für die Formel: $\text{CS} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$



Diese Verbindung bildet sich, wenn man zu der ätherischen Lösung der Base Essigsäureanhydrid fügt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie lange Nadeln, welche bei 148° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0.2514 g gaben 13.0 ccm Stickstoff, gemessen bei 7° und 737 mm = 0.0153 g oder 6.08 pCt. Stickstoff; berechnet 5.858 pCt. Stickstoff für die Formel:



Setzt man zu der ätherischen Lösung der Base Benzoylchlorid, so scheidet sich unter Erwärmen die feste, weisse Benzoylverbindung aus, welche aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt und den Schmelzpunkt 177—178° hat.

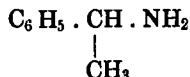
Die Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

0.1943 g lieferten 8.0 ccm Stickstoff gemessen bei 11° und 749 mm = 0.0094 g oder 4.81 pCt. Stickstoff; berechnet 4.65 pCt. für die Formel:



Die Identität der Base mit dem bis jetzt noch unbekanntem symmetrischen Diphenyläthylamin ist wohl nicht zu bezweifeln.

In gleicher Weise hat der Eine von uns (Leuckart) die Einwirkung auf Acetophenon untersucht. Es bildet sich mit guter Ausbeute:



Phenyläthylamin, welches unterdessen von J. Tafel¹⁾ dargestellt ist. Die Beobachtungen, welche derselbe gemacht hat, stimmen mit den von mir erhaltenen Resultaten überein, ich werde über die weiteren Derivate der Base demnächst berichten, sobald andere Versuche betreffend Acetophenon erledigt sind. α -Phenyläthylamin glich sehr dem beschriebenen symmetrischen Diphenyläthylamin.

Zugleich füge ich die Bemerkung zu, dass mich Untersuchungen beschäftigen, andere Ameisensäurederivate auf ihre Reductionsfähigkeit zu prüfen. Namentlich die krystallisirte Ameisensäure, durch ihre Spaltung in Kohlenoxyd und Wasser ausgezeichnet, ebenso die Aether scheinen mir hierfür sehr geeignet. Ich hoffe bald über deren Reductionsvermögen Mittheilung machen zu können. (Leuckart).

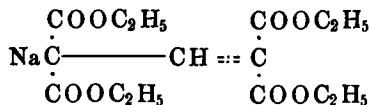
Göttingen. Universitätslaboratorium.

278. M. Guthzeit und O. Dressel:

Ueber (6) - Aethoxyl - α - pyron - (3, 5) - dicarbonsäureester, ein inneres Condensationsproduct des Dicarboxylglutaconsäureesters.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Bekanntlich wirken, wie M. Conrad und M. Guthzeit fanden²⁾, Natriummalonsäureester und Chloroform auf einander ein unter Bildung der Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters, für welche die Constitutionsformel:



aufgestellt wurde.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 529.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 249.