

Die Bromadditionsverbindungen waren sehr schwierig zu reinigen und die Analysenresultate noch ungenügend.

Die schwefelhaltigen Oele, welche aus den am meisten flüchtigen Destillaten des Ohio-Petroleums erhalten wurden, besaßen einen besonderen an gewisse übelriechende ätherische Oele erinnernden Geruch.

Die Untersuchung soll in diesem Laboratorium fortgesetzt und auch auf alle Säurerückstände ausgedehnt werden, welche bei der Reinigung der Petroleumöle gewonnen werden.

Cleveland, Ohio, U. S. A. Case School of Applied Science.

587. Charles F. Mabery und Albert H. Krause: Ueber die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Brompropionsäure und die substituirten Acrylsäuren.

(Eingegangen am 25. November.)

Wenn man Anilin, eines der Toluidine oder Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit Brompropionsäure oder α - β -Dibromacrylsäure unter geeigneten Bedingungen zusammenbringt, so werden als Condensationsproducte verschiedene Amidverbindungen gebildet.

Brompropionsäure und Anilin.

Zu einer Lösung von 2 g Brompropionsäure in 4 g Alkohol fügt man allmählich unter Kühlung der Lösung 2.6 g (2 Mol.) Anilin. Der Alkohol wird verdampft, ein Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt und die breiige Masse zu siedendem Wasser zugegeben. Es entsteht ein flockiger Niederschlag, der durch Filtration gesammelt wird, und zu dem Filtrat setzt man Natronlauge im Ueberschuss. Der voluminöse Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. 5 g Brompropionsäure liefern 4.5 g des in Salzsäure löslichen und 2.5 g des in Säuren unlöslichen Products. Wenn die in verdünntem Alkohol lösliche Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, so bildet sie lange, dünne Nadeln, welche bei 131—132° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	80.00	79.86	79.80	
H	6.67	6.77	7.13	»
N	13.33	13.58	—	»

Das Chlorid der Base bildet dünne Nadeln, welche bei 214—215° schmelzen. Eine Analyse ergab.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_2Cl$	Gefunden
Cl 14.40	14.73 pCt.

Das Chlorplatinat der Base bildet kleine gelbe Prismen.

Ber. für $(C_{14}H_{15}N_2)_2PtCl_6$	Gefunden	
	I.	II.
Pt 23.66	24.29	23.74 pCt.

Diese Substanz scheint daher mit dem Aethenyldiphenylamidin identisch zu sein, welches A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch von Anilin und Acetanilid erhielt und welches später von Biedermann²⁾, Lippmann³⁾ und Wallach und Hofmann⁴⁾ studirt wurde. Wird Aethenyldiphenylamidin während mehrerer Stunden mit Wasser auf 150° erhitzt, so wird es in eine Substanz verwandelt, welche aus Wasser in grossen perlenartigen Blättern vom Schmelzpunkt 111—112° krystallisirt.

Analyse:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	70.20	70.78	70.60 pCt.
H	7.06	7.40	7.73 »
N	11.69	12.03	— »

Diese Substanz lässt sich sehr leicht reinigen, und die obigen Resultate wurden bei verschiedenen Darstellungen erhalten; aber sie entsprechen keiner rationellen Formel (die Formel $C_{32}H_{34}N_4O_3$ verlangt C = 70.29, H = 7.11, N = 11.29 pCt.). Hält man die Temperatur unterhalb 150°, so ist die Umwandlung in diese wasserlösliche Verbindung vollständig und es tritt keine saure Reaction ein. Bei höheren Temperaturen bildet sich Essigsäure und eine in Wasser und Säuren unlösliche Substanz. Diese Reaction soll eingehender studirt werden⁵⁾.

Das in Salzsäure unlösliche Product, welches sich bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropionsäure bildet, ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in flachen Platten, welche bei 220° schmelzen.

¹⁾ Berichte der Berliner Akademie IV, 850.

²⁾ Diese Berichte VII, 539.

³⁾ Diese Berichte VII, 541.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 1567.

⁵⁾ A. W. Hofmann beobachtete eine Zersetzung des Aethenyldiphenylamidins in Essigsäure und Sulfanilsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Diese Berichte II, 649.

Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70.87	71.20	71.06	71.66 pCt.
H	5.51	5.67	5.95	5.80 »
N	11.02	11.85	12.00	11.89 »

Brompropionsäure und Paratoluidin.

Das Product dieser Reaction bestand aus 2 Substanzen, einer in Säuren löslichen und einer unlöslichen. Der in Salzsäure lösliche Theil wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Er ist unlöslich in Wasser und scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt $119-120^{\circ}$ ab.

Analyse:

Ber. für $C_{16}H_{19}N_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.67	79.97	80.54 pCt.
H	7.56	8.16	7.73 »
N	11.77	12.75	12.37 »

Das Chlorhydrat der Base schmilzt bei $198-200^{\circ}$. Es ergab 12.93 pCt. Chlor, berechnet für $C_{16}H_{19}N_2Cl$ 13.09 pCt. Chlor.

Das Platinsalz ergab: 1) 22.23, 2) 21.96 pCt. Platin; berechnet für $(C_{16}H_{19}N_2)_2PtCl_6$ 22.17 pCt.

Diese Substanz scheint identisch zu sein mit Aethenylditolyamidin, welches A. W. Hofmann durch Behandeln eines Gemisches von Toluidin und Essigsäure mit Phosphortrichlorid erhielt, obgleich der Schmelzpunkt bei jener Darstellungsweise etwas niedriger lag als der unserer Verbindung.

Wird diese Substanz mit Wasser auf 150° erhitzt, so wird sie vollständig in eine in Wasser lösliche Verbindung verwandelt, welche in schönen perlenartigen Platten krystallisirt, welche bei $145-146^{\circ}$ schmelzen. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzung eine ähnliche, wie die der Anilinverbindung.

Die in Salzsäure unlösliche Substanz, welche bei der Reaction zwischen Brompropionsäure und *p*-Toluidin entsteht, ist unlöslich in Wasser und Säuren. Nach der Krystallisation aus heissem Alkohol schmilzt sie bei $241-242^{\circ}$.

Analyse:

Ber. für $C_{16}H_{17}N_2O_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71.38	71.60	71.57	71.32 pCt.
H	6.32	6.24	6.94	6.31 »
N	10.41	11.13	10.63	11.11 »

Brompropionsäure und Orthotoluidin.

Das Product dieser Reaction, welches man aus 1 Mol. der Säure und 2 Mol. Toluidin erhält, lässt sich ohne Schwierigkeit reinigen, wenn man die Lösung kalt gehalten hat, solange die Reaction vor sich geht. Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und nur wenig löslich in kaltem Alkohol. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln, welche bei 184—185° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $C_{17}H_{19}N_2O_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	72.05	71.52	71.22	71.66	pCt.
H	6.71	6.81	6.49	6.58	»
N	9.85	10.31	—	—	»

Metatoluidin reagirt gleichfalls auf Brompropionsäure, was sich durch Wärmeentwicklung, das Entweichen von Kohlensäure und die Bildung einer gelben Substanz bemerklich macht, welche in Nadeln krystallisirt. Das so entstehende Product ist jedoch noch nicht näher untersucht worden.

Ein gelbes krystallinisches Product bildet sich auch, wenn man α -Naphtylamin zu einer Lösung von Brompropionsäure in Alkohol setzt, wobei sich Bromwasserstoffsäure entwickelt. Die Analysen zeigen, dass 2 Mol. Naphtylamin ein Condensationsproduct bilden mit den 3 Kohlenstoffatomen der Säure.

 α - β -Dibromacrylsäure und Anilin.

Die Einwirkung von Dibromacrylsäure auf Anilin ist, wenn man sie nicht controlirt, eine sehr heftige, wenn man dagegen die Lösung kalt hält, so fällt ein gelber krystallinischer Niederschlag beim Stehen aus, welchen man weiter reinigen kann, indem man ihn zunächst mit Natronlauge erwärmt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in Säuren, mit denen er jedoch offenbar keine charakteristischen Salze bildet. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in feinen gelben Nadeln, die bei 145° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Br$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	59.80	59.39	—	—	—	pCt.
H	4.32	4.83	—	—	—	»
N	9.30	9.35	—	—	—	»
Br	26.58	26.40	26.13	26.06	26.07	»

 α - β -Dibromacrylsäure und Paratoluidin.

Wenn man die heftige Reaction, welche beim Zusammenbringen der erwähnten Substanzen in alkoholischer Lösung erfolgt, durch Kalt-

halten der Lösung mässigt, so füllt sich dieselbe bald mit glänzenden gelben Nadeln an. Das Product wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, mit Natronlauge erwärmt, darauf wieder filtrirt und zu dem Filtrat Salzsäure zugesetzt. Dadurch wird eine Masse von glänzenden gelben Nadeln abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 165—166° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2Br$		Gefunden	
		I.	II.
C	61.82	61.97	61.11 pCt.
H	5.45	5.88	5.36 »
N	8.48	8.44	8.94 »
Br	24.24	24.22	23.66 »

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser und Säuren. Gegen Basen verhält sie sich wie eine schwache Base. Eine Lösung in Ammoniak giebt mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen schwärzt. Salze mit Baryum, Calcium und anderen Basen bilden sich aus dem Ammoniumsalz.

Hat man bei der Bildung dieser Substanzen die Temperatur nicht sorgfältig regulirt, so wird von Natronlauge nichts gelöst.

Das in Natronlauge unlösliche Product wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 164°.

Analyse:

Ber. für $C_{17}H_{17}N_2BrO$		Gefunden	
C	59.13	59.03	pCt.
H	4.92	5.12	»
N	8.12	8.46	»
Br	—	—	»

α - β -Dibromacrylsäure und Orthotoluidin.

Eine alkoholische Lösung im Verhältniss von 1 Mol. der Säure zu 2 Mol. der Base setzt beim Stehen das Bromhydrat eines Condensationsproductes ab, welches durch Natronhydrat zersetzt wird. Die neue Base wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Sie bildet blassgelbe Nadeln vom Schmp. 115°. Mit Säuren bildet sie Salze. Das Bromhydrat stellt glänzende, gelbe Nadeln dar, die bei 208—209° schmelzen.

Analyse der Base:

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2Br$		Gefunden	
C	61.82	61.28	pCt.
H	5.45	5.48	»
N	8.48	8.31	»
Br	24.24	24.52	»

Analyse des Bromhydrats:

	Ber. für $C_{17}H_{19}N_2Br_2$	Gefunden
C	49.39	49.74 pCt.
H	5.08	5.24 »
N	6.78	6.40 »
Br	38.74	38.37 »

β - β -Dibromacrylsäure bildet gleichfalls Condensationsproducte mit aromatischen Aminen, doch sind dieselben noch nicht näher studirt worden. Die aus Brompropionsäure erhaltenen Producte gehören offenbar der Klasse der Amidine an, und diejenigen, welche aus Dibromacrylsäure entstehen und noch die 3 Kohlenstoffatome dieser Säure enthalten, dürften als Propenylamidinverbindungen anzusehen sein.

Diese Substanzen sollen im hiesigen Laboratorium näher untersucht werden.

Zum Schluss sprechen wir den Herren A. L. Smith und C. J. Wheeler für ihre werthvolle Hülfe bei der Ausführung dieser Arbeit unsern besten Dank aus.

Cleveland, Ohio, U. S. A. Case School of Applied Science.

588. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 24. December.)

Thioschwefelsaures Strontium.

Kessler ¹⁾ giebt an, dass man aus einer Lösung des thioschwefelsauren Strontiums, die bei 50° oder darüber verdampft wird, ein Salz von der Formel $SrS_2O_3 + aq$ erhält. Diese Angabe wurde bestätigt. Die bei 70° entstandenen kleinen, prismatischen Krystalle waren glänzend und durchsichtig.

	Ber. für $SrS_2O_3 + aq$		Gefunden
SrO	103.5	47.59	46.81 pCt.
S ₂ O ₂	96	44.14	43.82 »
aq	18	8.27	— »
	217.5	100.00	

¹⁾ Pogg. Ann. 74, 281.