

Bromide stets höher als die Chloride, so z. B. Bromphosphor bei weitem höher als Chlorphosphor u. s. w. Diese Verhältnisse regen zu genauerem Studium an und es soll daher, wenn möglich, eine Anzahl vergleichender Versuche über die Siedepunkte schwer flüchtiger Chloride und Bromide durchgeführt werden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

95. Hans Vogtherr: Ueber die Einwirkung von *p*-Amidodimethylanilin auf Ketone und über die Rückbildung von Benzaldehydverbindungen aus solchen des Benzöins.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1881 zeigten Calm¹⁾ und Nuth²⁾, dass das Amidodimethylanilin sich mit Aldehyden nach der allgemeinen Gleichung:



condensirt. Die Versuche sollten auch auf Ketone ausgedehnt werden, kamen aber anscheinend nicht zur Ausführung, wenigstens ist über deren Ergebniss nichts bekannt. Auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Meyer stellte ich einige Verbindungen der Base mit Ketonen dar und lasse ihre Beschreibung hier folgen. Ein besonderes Interesse beansprucht das eigenartige Verhalten des Benzöins, welches zu einer Anzahl weiterer, mit dem Gegenstande nicht unmittelbar zusammenhängender Versuche Anlass gab.

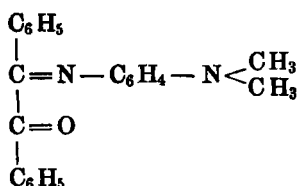
Amidodimethylanilin und Benzil.

Moleculare Mengen der Base und Benzil wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Auf Zusatz weniger Tropfen Kalilauge schied sich sofort ein dunkelrother Körper in kleinen Krystallen ab. Ein Erwärmen war nicht nothwendig. Ohne Alkalizusatz trat keine Reaction ein. Der Körper wurde in Alkohol in der Hitze gelöst, woraus er sich beim Erkalten in hübschen rubinrothen Krystallen abschied, die bei 138—139° C. schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Geringe Mengen verdünnter Säuren

¹⁾ Diese Berichte XVIIb, 2938.

²⁾ Diese Berichte XVIIIa, 573.

spalten ihn schon in der Kälte in Benzil und die Base. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Körper besitzt die Formel:



Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.2162 g Substanz gaben bei 9° C und 752 mm Druck 18.5 cbcm feuchten Stickstoff.
- II. 0.3583 g Substanz gaben 1.0524 g Kohlensäure und 0.2150 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N	8.53 pCt.	8.69 pCt.
C	80.48 ›	80.10 ›
H	6.09 ›	6.64 ›

Versuche, ein zweites Molekül Base an das Benzil anzulagern, gelangen nicht.

Amidodimethylanilin und Benzoylacetone.

Es wurden wieder moleculare Mengen der Base und des Ketons in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Auf Zusatz weniger Tropfen Alkali fiel das Condensationsproduct sofort aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildete es citronengelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 135—136° C schmelzen. In Alkohol und Aether ist der Körper leicht löslich. Durch verdünnte Säuren wird er schon in der Kälte wieder in das Keton und die Base gespalten. Auch hier gelang es nicht, ein zweites Molekül der letzteren anzulagern.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.1282 g Substanz gaben bei 19° C und 751 mm Druck 11.6 cbcm feuchten Stickstoff.
- II. 0.1566 g Substanz gaben 0.4453 g Kohlensäure und 0.1105 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	77.14 pCt.	77.52 pCt.
H	7.14 ›	7.79 ›
N	10.00 ›	10.27 ›

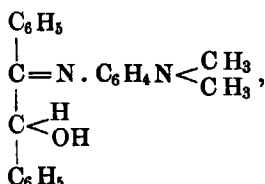
Amidodimethylanilin und Benzoin.

Bringt man moleculare Mengen Benzoin und Amidodimethylanilin in alkoholischer Lösung zusammen, so erfolgt beim Hinzufügen von etwas Alkali keine Krystallabscheidung. Erhitzt man die Lösung, so

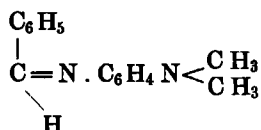
färbt sich die Flüssigkeit erst dunkel, dann wird sie allmählich heller und beim Erkalten scheidet sich ein in gelben Blättchen oder Nadeln krystallisirter Körper aus. Derselbe schmilzt bei 90° C. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1375 g Substanz gaben bei 17° C und 757 mm Druck 15.2 cbom feuchten Stickstoff = 12.72 pCt.

Dieser Werth stimmt nicht auf ein Derivat des Benzoïns von der Formel:



denn dieses müsste einen Stickstoffgehalt von 8.48 pCt. haben. Er stimmt aber auf das von Calm¹⁾ dargestellte Condensationsproduct der Base mit Benzaldehyd von der Formel:



Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 93° C, der Stickstoffgehalt beträgt 12.5 pCt. Zersetzt man das aus Benzoïn erhaltene Product mit Säure, so tritt ein intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf. Die Identität beider Körper war somit erwiesen, zugleich aber auch die Frage gestellt: wird das Benzoïn durch die Base zerlegt oder wirkt die hinzugefügte kleine Menge Alkali so spaltend, dass Benzaldehyd gebildet wird und sich dieser dann mit der Base vereinigt, so dass der von Calm aus letzterem dargestellte Körper entsteht.

Um dies genau festzustellen, machte ich denselben Versuch mit Benzoïn und Phenylhydrazin. Das Phenylhydrazin ist ein in seinem Verhalten dem Amidodimethylanilin sehr ähnlicher Körper. Durch E. Fischer²⁾ ist zwar das Benzylidenphenylhydrazin seit Jahren bekannt, und von Pickel³⁾ ist ein Benzoïnphenylhydrazin ebenfalls erhalten. Diese beiden Körper stellte ich mir noch einmal nach den gegebenen Vorschriften dar und bestimmte ihren Gehalt an Stickstoff. Sie stimmten beide mit den Producten von Fischer resp. Pickel überein und die Resultate der Analysen waren folgende:

¹⁾ Diese Berichte XVIIb, 2938.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 135.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 229.

I. Benzylidenphenylhydrazin

0.2372 g Substanz gaben bei 17° C und 744 mm Druck 30 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet
14.5

Gefunden
14.33 pCt.

II. Benzoïnphenylhydrazin

0.1493 g Substanz gaben bei 15° C und 759 mm Druck 11.8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet
9.27

Gefunden
9.25 pCt.

Hiermit war zunächst bewiesen, dass beide Verbindungen in der That ganz verschieden sind. Da hiernach zu vermuthen war, dass der Zusatz jener Spur Alkali bei Gegenwart einer condensirenden Base auf das Benzoïn spaltend wirkt und nicht die Base selbst, erhitzte ich Benzoïn mit Phenylhydrazin längere Zeit unter Zusatz von etwas Kalilauge. Das so erhaltene Product war wirklich nicht Benzoïnphenylhydrazin sondern das Fischer'sche Benzylidenphenylhydrazin. Es hatte also auch hier die kleine Menge Alkali bei Gegenwart der Base spaltend auf das Benzoïn eingewirkt.

Da nun aber ein Benzoïnderivat des Phenylhydrazins existirt und kein Grund vorlag, dass ein solches des Amidodimethylanilins nicht darstellbar sei, versuchte ich auf alle mögliche Weise zu diesem zu gelangen.

Benzoïn wurde mit überschüssiger Base längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es erfolgte keine Krystallabscheidung, wenigstens erhielt ich keinen stickstoffhaltigen Körper, sondern immer wieder Benzoïn zurück. Fügte ich Alkali hinzu und erhitzte weiter, so schied sich beim Erkalten eine rothe Krystallmasse aus. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt war nie scharf, er schwankte zwischen 120 und 130° C, Unter der Lupe waren anscheinend zweierlei Krystalle zu beobachten. Beim Zersetzen mit Säuren wurde ein in gelben Nadeln krystallisirter Körper erhalten, der bei 90° C schmolz, während Benzoïn bei 133—134° C schmilzt. Dies liess direct Benzil vermuthen und in der That gab der Körper auch mit alkoholischem Kali die bekannte Benzilreaction. Obgleich nun eine Elementaranalyse zur Unterscheidung des Benzoïn- sowie des Benzil-Derivates wenig beiträgt, da das Molekül des einen von dem des anderen nur durch zwei Wasserstoffatome unterschieden ist, wurde dennoch eine solche ausgeführt. Sie ergab:

I. 0.1498 g Substanz gaben bei 12° C und 753 mm Druck 11.2 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1358 g Substanz gaben 0.3989 g Kohlensäure und 0.0793 g Wasser

Berechnet		Gefunden
für Benzilderivat $C_{22}H_{20}N_2O$	für Benzolderivat $C_{22}H_{22}N_2O$	
C	80.48	80.00
H	6.09	6.66
N	8.53	8.48
		80.04 pCt.
		6.55 »
		8.74 »

Jedenfalls war das Product ein Gemisch des Benzilkörpers und eines noch näher zu beschreibenden Derivates aus Benzoïn. Der reine Benzilkörper konnte nicht vorliegen, da der Schmelzpunkt zu tief lag, aber für den reinen Benzoïnkörper lag, wie sich später zeigte, der Schmelzpunkt zu hoch.

Moleculare Mengen Benzoïn und Amidodimethylanilin wurden in einer kleinen Porzellanschale zusammen geschmolzen und etwa 15—20 Minuten über freier Flamme wenig erhitzt. Die Schmelze färbte sich dunkelroth und nach dem Erkalten blieb eine zähe, durchsichtige Masse zurück. Dieselbe wurde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle ausgekocht. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten orange gefärbte Blättchen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein waren, bei 126—127° C schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Verdünnte Säuren spalten diese Verbindung, im Gegensatz zu den früher beschriebenen, nicht in Benzoïn und die Base, sondern der Körper löst sich in Säuren glatt auf.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe, welche zu der Formel des gesuchten Benzoïn-Derivates passen:

- I. 0.1027 g Substanz gaben bei 13° C und 759 mm Druck 7.7 ccm feuchten Stickstoff.
- II. 0.1135 g Substanz gaben 0.0717 g Wasser und 0.3328 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{22}H_{22}N_2O$		Gefunden
C	80.00	
H	6.66	6.96 »
N	8.48	8.76 »

Amidodimethylanilin und Desoxybenzoïn.

Das Desoxybenzoïn verhält sich der Base gegenüber sehr ähnlich wie Benzoïn. Moleculare Mengen in alkoholischer Lösung mit etwas Alkali geben keine Einwirkung. Wird mit überschüssiger Base längere Zeit unter Zusatz von etwas Kalilauge erhitzt, so entsteht auch hier seltsamerweise der Benzilkörper.

Schliesslich gelang es doch, ein Derivat des Desoxybenzoïns darzustellen, indem hier ähnlich verfahren wurde wie bei dem Benzoïn.

In einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit Steigrohr wurden moleculare Mengen der Base und Desoxybenzoïn etwa eine Stunde lang

auf dem Sandbade zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten blieb eine gelbe, zähe Masse zurück. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und kurze Zeit mit Thierkohle gekocht. Aus der Lösung schieden sich nach dem Erkalten gelbe Nadeln ab, die zur Analyse noch einmal aus Alkohol sehr schnell und vorsichtig umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 138—139° C. Man erhält den Körper auch, wenn man beide Substanzen aus einem Fractionirkölbchen mit kurzem, weitem Ansatzrohr destillirt, jedoch ist die Ausbeute eine weit geringere. Das Product ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren spalten es in Desoxybenzoïn und die Base.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.1556 g Substanz gaben bei 14° C und 741 mm Druck 11.8 ccm feuchten Stickstoff.
 II. 0.1326 g Substanz gaben 0.4065 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{22}N_2$	Gefunden
C 84.07	83.56 pCt.
H 7.00	7.69 »
N 8.91	8.67 »

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

96. Carl Hell und Robert Poliakoff: Ueber Amido- und Anilidoderivate der Bernsteinsäure.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Im Jahre 1888 hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Gorodetzky¹⁾ einige Versuche über die Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäureester mitgetheilt. Ausser dem Dianilidobernsteinsäureester, welcher gleichzeitig von Lopatine²⁾ durch die gleiche Reaction erhalten wurde, wurde hierbei auch ein gelber Körper beobachtet, dessen Zusammensetzung festzustellen bei der zur Verfügung stehenden relativ kleinen Menge damals nicht möglich war.

Seit dieser Zeit wurde in dem hiesigen Laboratorium wiederholt die Einwirkung anderer Aminbasen, wie verschiedener Toluidine etc. auf den Dibrombernsteinsäureester untersucht, hauptsächlich auch in der Erwartung, dadurch eine Aufklärung über den bei der Einwirkung des Anilins resultirenden gelben Körper zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1795.

²⁾ Compt. rend. 105, 230.