

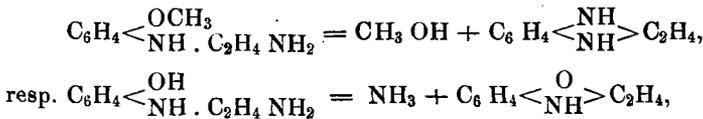
177. R. Diefenbach: Zur Kenntniss des *o*-Anisidins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. März.)

Die folgende Untersuchung ist auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel ausgeführt worden in der Absicht, das Aethylenphenylendiamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_2H_4$, welches von V. Merz und C. Ris¹⁾ aus Brenzkatechin und Aethylendiamin, resp. das Phenmorpholin, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_2H_4$, welches von Knorr²⁾ aus Oxäthyl-*o*-amidophenol oder Oxäthyl-*o*-Anisidin bereitet worden ist, auf einem neuen Wege darzustellen.

Ich hoffte das gewünschte Ziel mittels des *o*-Anisidoäthylamins, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, zu erreichen, in der Erwartung, dass sich aus diesem Körper entweder die Methoxygruppe zusammen mit einem Wasserstoffatom der Amidogruppe, oder nach der Entmethylierung ein Molekül Ammoniak im Sinne der Schemata:



abspalten lassen würde.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *o*-Anisidoäthylamins diente mir das Bromäthylphthalimid³⁾. In diesem äusserst reactionsfähigen Körper kann das Brom sehr leicht durch einen Aminrest ersetzt werden, wie die einschlägigen Versuche mit Anilin⁴⁾ und anderen Basen⁵⁾ gezeigt haben, und aus den so gewonnenen Producten bilden sich durch Abspaltung der Phtalsäure Basen der Formel $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NHR$.

Derselbe Weg musste also zum Anisidoäthylamin führen.

Zur Darstellung des *o*-Anisidins⁶⁾ wurde eine Lösung von 500 g Zinnchlorür in 660 g ca. 30procentige Salzsäure gelinde erwärmt, unter tüchtigem Umschütteln allmählich mit 100 g *o*-Nitroanisol versetzt und schliesslich so lange gekocht, bis Alles gelöst war. Das beim Erkalten abgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abgesogen und daraus mit Kali das *o*-Anisidin frei gemacht, mit Aether ausgezogen und fractionirt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1190. ²⁾ Diese Berichte 22, 2081.

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 1137.

⁴⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 2223.

⁵⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 1119; H. E. Newmann, diese Berichte 24, 2191, 2199.

⁶⁾ Mühlhäuser, Ann. Chem. 207, 238.

Darstellung von *o*-Anisidoäthylphtalimid. Ich wandte auf 1 Molekül Bromäthylphtalimid 2 Moleküle *o*-Anisidin an. Die Ausbeute war am grössten, wenn man das Gemenge 10 Minuten lang im Oelbad auf 150° erhitze. Bei dem Versuch, durch Erhöhung der Temperatur die Ausbeute zu verbessern, färbte sich das Gemenge sehr bald dunkelgrün, und trat Zersetzung ein. Ebenso wenig empfahl es sich, länger als 10 Minuten auf 150° zu erhitzen.

Ich verfuhr schliesslich folgendermaassen: 103 g Bromäthylphtalimid werden in einem Kolben mit 100 g *o*-Anisidin versetzt und in ein 150° warmes Oelbad getaucht. Nach 10 Minuten lässt man erkalten, wobei sich die anfangs klare, zähe Flüssigkeit mit Krystallen von bromwasserstoffsäurem Anisidin erfüllt. Man kocht nun das Reactionsproduct zur Entfernung des Anisidinsalzes mit Wasser aus und löst den gelben, harzigen Rückstand in kochendem Alkohol, welcher darauf beim Erkalten zu einem Brei gelber Krystalle erstarrt, die bei 118 bis 119° schmelzen. Die Analyse stimmte auf das erwartete

o-Anisidoäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 68.92, H 5.40, N 9.46.

Gef. » » 68.64, » 5.83, » 9.62.

Die Ausbeute betrug etwa 76 pCt. der Theorie.

Spaltung des *o*-Anisidoäthylphtalimids.

50 g *o*-Anisidoäthylphtalimid werden mit 350 g starker Salzsäure gekocht. Nach 5 Stunden beginnt die Phtalsäure schon während des Kochens sich auszuschcheiden. Nach 7 Stunden lässt man erkalten, saugt die ausgeschiedene Phtalsäure gut ab, dampft das Filtrat ein, kocht den syrupösen Rückstand mit etwas absolutem Alkohol auf und lässt die Lösung erkalten. Es scheiden sich grünlich-weiße Krystalle aus, die bei 156° schmelzen. Die Analyse stimmte auf salzsaures

Amidoäthyl-*o*-anisidin (*o*-Anisidoäthylamin),

$OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, 2 HCl.

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2OCl_2$.

Procente: C 45.19, H 6.69, N 11.71, Cl 29.70.

Gef. » » 45.48, » 7.02, » 11.73, » 29.43.

Die Ausbeute betrug 75 pCt. der Theorie.

Das Pikrat der Base $C_9H_{14}N_2O \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ bildet hellgelbe Krystalle und lässt sich aus Alkohol krystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}N_5O_{15}$.

Procente: C 40.38, H 3.20.

Gef. » » 40.47, » 3.74.

Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrates wird durch Kali die freie Base abgeschieden; sie geht zwischen 277—280° bei

764 mm Druck als ein farbloses Oel über, das sich an der Luft bald gelb und dann roth färbt und nach faulen Fischen riecht. Die Ausbeute betrug etwa 72 pCt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2O$.

Procente: C 65.06, H 8.43.

Gef. » » 64.73, » 8.55.

Amidoäthylanisidin und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich unter freiwilliger Erwärmung zu dem entsprechenden dithiocarbaminsauren Salz, $(C_9H_{14}N_2O)_2CS_2$, welches aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 123^0 anschießt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{28}N_4O_2S_2$.

Procente C 55.88, H 6.86, N 15.69.

Gef. » » 56.21, » 7.37, » 15.99.

Unter ähnlichen Erscheinungen treten Amidoäthylanisidin und Phenylsenföl zu Anisidoäthylphenylthioharnstoff, $C_8H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4OCH_3$, zusammen, welcher aus Alkohol-Aether in Krystallen vom Schmp. $117-118^0$ sich abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_3SO$.

Procente: C 63.78, H 6.31, S 10.63.

Gef. » » 63.73, » 6.48, » 10.59.

Dibenzoylamidoäthylanisidin, $C_9H_{12}N_2O(C_7H_5O)_2$, wird in üblicher Weise mittels Benzoylchlorid und Natronlauge zunächst als ein gelbbraunes Harz und schliesslich aus Alkohol-Aether in farblosen Krystallen vom Schmp. $134-135^0$ gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{22}N_2O_3$.

Procente: C 73.79, H 5.88, N 7.49.

Gef. » » 72.52, » 6.03, » 7.45, 7.36.

Meine Versuche, durch Einwirkung von salpetriger Säure aus dem Amidoäthylanisidin das Oxäthylanisidin, $OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2CH_2 \cdot OH$, zu erhalten, schlugen fehl.

Ebensowenig wollte es gelingen, durch Erhitzen mit Salzsäure die Methoxylgruppe abzuspalten, da sich ergab, dass nach 3 stündigem Erhitzen auf 150^0 die Substanz unverändert geblieben war und sich nach 4 stündiger Digestion bei 220^0 in ein schwarzes theeriges Product verwandelt hatte.

Dagegen führte die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zu dem erwünschten

Amidoäthyl-*o*-amidophenol, $NH_4 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Ich kochte 5 g freies Amidoäthylanisidin mit 50 g Jodwasserstoffsäure $2\frac{1}{2}$ Stunden lang im Oelbad am aufsteigenden Rohr. Das Reaktionsgemisch wurde in einer Schale einige Tage über Schwefelsäure stehen gelassen. Es schieden sich dabei auf dem Boden braune Krystalle aus, die abgesaugt wurden, sich jedoch nicht umkrystallisiren

liessen. Ich trocknete daher einen Theil derselben auf Thon, löste ihn in ganz wenig Wasser und stellte durch Zusatz von Pikrinsäure ein Pikrat her, das aus Alkohol in schönen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 158—160° anschoss. Sie erwiesen sich als Pikrat des Amidoäthyl-*o*-amidophenols, $C_8H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_8O_{15}$.

Procente: C 39.34, H 2.95.

Gef. » » 39.01, » 3.66.

Bei dem zweiten Versuch, die Methoxylgruppe abzuspalten, wandte ich statt des freien das salzsaure Amidoäthylanisidin an, und zwar wurden 10 g salzsaures Amidoäthylanisidin mit 100 g Jodwasserstoffsäure $2\frac{1}{2}$ Stunden lang im Oelbad gekocht. Aus dem Reactionsproduct schieden sich beim Erkalten sehr bald braune Krystalle aus, die über Asbest abgesaugt wurden. Aus dem Filtrat schossen während 24stündigen Stehens über Schwefelsäure sehr schöne, farblose Krystalle an, die sich jedoch nicht umkrystallisiren liessen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 106—107°. Ich saugte dieselben ab und trocknete sie auf Thon; im Exsiccator färbten sie sich sehr bald braun. Auf diese leichte Zersetzlichkeit sind wohl auch die geringen Unterschiede zurückzuführen, die sich zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen ergeben haben.

Die Analyse deutet nämlich mit ziemlicher Sicherheit auf das jodwasserstoffsäure Salz des Amidoäthyl-*o*-amidophenols von der Formel $OH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot 2HJ + H_2O$, dem noch eine Spur Chlor beigemischt ist.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2J$.

Procente: C 22.54, H 3.75, N 6.57, J 59.62.

Gef. » » 23.88, » 4.09, » 5.76, » 59.42, Cl 0.24.

Nunmehr versuchte ich, aus dem jodwasserstoffsäuren Amidoäthyl-*o*-amidophenol die freie Base zu erhalten. Da dieselbe eine Hydroxylgruppe enthält und also neben ihrer basischen Natur auch noch saure Eigenschaften besitzen muss, lässt sie sich nicht mit Kali frei machen. Ich benutzte daher statt des letzteren Natriumacetat. Da sich die, wie erwähnt, erhaltenen braunen Krystalle, welche offenbar neben dem Jodhydrat noch ein Perjodid enthalten, beim directen Zusatz von Natriumacetat verschmierten, so musste ich zunächst das freie Jod mit schwefliger Säure in Jodwasserstoff verwandeln.

Ich löste also das jodwasserstoffsäure Salz in einigen Tropfen Wasser, entfärbte mit schwefliger Säure und setzte gepulvertes Natriumacetat nach und nach unter Umrühren hinzu. Es schied sich prachtvolle weisse Krystalle aus, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich, sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liessen. Die Analyse ergab, dass die Krystalle das schwefelsäure Salz der gewünschten Base, nämlich $OH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$

darstellten, welches seine Schwefelsäure der zur Bindung des Jodes benutzten Schwefligsäure verdankte:

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O_5S$.

Procente: C 38.40, H 5.60, N 11.20, H_2SO_4 39.20.

Gef. » » 38.71, 38.70, » 5.90, 5.80, » 11.12, » 38.97.

Da es mir also gelungen war, aus dem Amidoäthylanisidin mittels der Zeisel'schen Reaction die Methoxylgruppe abzuspalten, unterwarf ich das *o*-Anisidoäthylphtalimid derselben Behandlung in der Erwartung, auf diese Weise ein Oxyanidoäthylphtalimid von der Constitution $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ zu erhalten.

Der Versuch zeigte jedoch, dass unter dem Einfluss der Jodwasserstoffsäure nicht bloß die Aethyl-, sondern auch die Phtalylgruppe abgespalten wird. Ich stellte mir daher fernerhin das schwefelsaure Amidoäthyl-*o*-amidophenol nicht mehr aus dem Amidoäthylanisidin her, sondern bequemer aus dem leichter zugänglichen *o*-Anisidoäthylphtalimid und zwar wie folgt her.

Ich kochte 20 g *o*-Anisidoäthylphtalimid mit 200 g Jodwasserstoffsäure 4 Stunden lang im Oelbad. Die Phtalsäure schied sich schon in der Wärme aus und wurde nach dem Erkalten über Asbest abgesaugt. Die Jodwasserstoffsäure wurde aus dem Filtrat durch Abdestilliren unter vermindertem Druck wieder gewonnen. In dem Kolben blieb beim Erkalten eine braune, krystallinische Masse zurück; sie wurde auf Thon getrocknet, in wässriger Lösung mit schwefliger Säure entfärbt und hierauf heiss mit einer Lösung von Natriumsulfat (1 g auf je 1 g der braunen Krystalle) versetzt. Beim Erkalten schied sich sofort in prachtvollen weissen Krystallen das Sulfat aus:

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_5N_2S$.

Procente: C 38.40, H 5.60, N 11.20.

Gef. » » 38.55, » 5.97, » 11.05.

Aus diesen liess sich ein Pikrat herstellen, welches sich mit dem weiter oben beschriebenen Amidoäthyl-*o*-amidophenolpikrat identisch erwies.

Salzsaures Amidoäthyl-*o*-amidophenol, $C_8H_{12}N_2O \cdot 2HCl$, wird aus dem Sulfat durch Umsetzen mit Baryumchlorid als ein sehr leicht lösliches Salz erhalten, welches aus Amylalkohol in blasslila gefärbten Kryställchen anschießt, die noch nicht bei 300^0 schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}N_2OCl$.

Procente: C 50.92, H 6.84.

Gef. » » 50.80, » 6.64.

Tetrabenzoylamidoäthyl-*o*-amidophenol, $C_8H_8N_2O(C_7H_5O)_4$, wird in üblicher Weise durch Benzoylchlorid u. s. w. bereitet, bildet zunächst ein zähes Harz und geht zwischen $275-295^0$ als hellgelbes

Oel über, welches beim Erkalten erstarrt und alsdann aus Essigester in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt $63-65^{\circ}$ anschießt.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{26}N_2O_5$.

Procente: C 76.05, H 4.93, N 4.93.

Gef. » » 75.89, » 4.91, » 4.95.

Zur Darstellung des freien Amidoäthyl-*o*-amidophenols (Aethylen-*o*-oxyphenyldiamins), $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NHC_6H_4 \cdot OH$, wird die siedende wässrige Lösung des Sulfats mit überschüssigem Baryumcarbonat versetzt und dann filtrirt. Den nach Verdunsten des Filtrats verbliebenen festen Rückstand trocknet man und unterwirft ihn der Destillation. Zwischen $280-285^{\circ}$ ging ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Oel über; die höher siedenden Antheile waren durch Zersetzungsproducte dunkel gefärbt. Das gelbliche Oel erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus Essigäther in schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt $154-155^{\circ}$ anschoss und sich als Amidoäthyl-*o*-amidophenol erwies.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O$.

Procente: C 63.15, H 7.86, N 18.42.

Gef. » » 63.42, » 8.22, » 18.56.

Vorliegende Versuche haben also ergeben, dass die beiden erstrebten Verbindungen, das Amidoäthyl-*o*-anisidin und das Anisidoäthyl-*o*-phenol, aus denen durch Austritt von Methylalkohol resp. Ammoniak die erwarteten Körper: das Aethylenphenyldiamin, das Phenmorpholin entstehen könnten, sich allerdings auf dem eingeschlagenen Wege herstellen lassen, aber lediglich durch Erhitzen die Elemente eines Moleküls Methylalkohol resp. Ammoniak nicht verlieren.

178. Heinr. Apetz und Carl Hell: Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone, insbesondere auf Dimethylketon.

(Eingegangen am 22. März.)

In einer vor $2\frac{1}{2}$ Jahren in Gemeinschaft mit Kitrosky¹⁾ veröffentlichten Untersuchung hatte der Eine von uns den Nachweis erbracht, dass nur leicht oxydable Substanzen wie Aldehyde, Ketone, ungesättigte Verbindungen der Fettreihe u. s. w. bei der Oxydation mit Salpetersäure zur Bildung von Nitrilen Veranlassung geben. Wir erklärten uns diese Reaction in Uebereinstimmung mit einer Be-

¹⁾ Diese Berichte 14, 979.