

501. H. G. Söderbaum: Ueber ein Isomeres des Diphenyl-oxäthylamins.

(Eingegangen am 12. October.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ veröffentlichte Abhandlung des Hrn. E. Erlenmeyer jun.: »Ueber Isodiphenyloxäthylamin, ein Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycocoll« veranlasst mich, nachfolgende, dasselbe Gebiet streifende Beobachtungen mitzutheilen, die ich schon im Laufe des vorigen Semesters gemacht habe, die ich aber — in Rücksicht auf die genannte Publication des Hrn. Erlenmeyer — nunmehr nicht weiter verfolgen werde.

Gelegentlich einer Untersuchung in der Azoxol- bzw. Azthiolreihe ²⁾, wobei ich das Diphenyloxäthylamin als Ausgangsmaterial benutzte, wurde eine grössere Menge dieser Base (im Ganzen etwa 40—50 g) hauptsächlich nach der von Goldschmidt und Polonowska gegebenen Vorschrift ³⁾ aus Benzoïnoxim hergestellt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Als nun die benzolischen Mutterlaugen einige Zeit sich selbst überlassen wurden, hatte sich nach wochenlangem Stehen eine geringe Quantität (etwa 3 g) eines schön krystallisirenden, basischen Körpers abgesetzt, der sich durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt als von dem Hauptproducte der Reaction verschieden erwies. Das Rohproduct schmolz etwas unscharf bei 123—127°, liess sich aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol ohne Schwierigkeit reinigen, wobei sich der Schmelzpunkt auf 129° scharf einstellte.

Die neue Base ist in Alkohol und heissem Benzol leicht, in Petroläther nur sehr schwer löslich. Aus der benzolischen Lösung scheiden sich beim Erkalten rein weisse, rosettenförmige Krystallaggregate aus. Die einzelnen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als wasserhelle, rechteckige Tafeln und lassen sich somit von der Polonowska-Goldschmidt'schen Verbindung leicht unterscheiden, die aus demselben Lösungsmittel immer in Form feiner Nadelchen erhalten wurde. Von verdünnten Säuren wird der neue Körper ohne Schwierigkeit aufgenommen und aus der Lösung beim Neutralisiren mit Alkalien als krystallinischer Niederschlag wieder abgetrennt. Wie die Analyse darthut, ist er mit dem Diphenyloxäthylamin von Goldschmidt und Polonowska isomer.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

	Procente:	C 78.87,	H 7.04,	N 6.57.
Gef.	»	» 78.75,	» 7.06,	» 7.06.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1866.

²⁾ Diese Berichte 28, 1897.

³⁾ Diese Berichte 20, 492.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode in Benzollösung ausgeführt, ergab, wie zu erwarten, auf die einfache Formel $C_{14}H_{15}NO$ stimmende Zahlen.

Ber. M 213.

Gef. > 224.

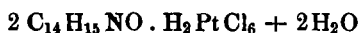
Das salzsaure Salz wird zunächst als gelatinöse, halbdurchsichtige Masse erhalten, wenn man die Base mit verdünnter Salzsäure erwärmt und die entstandene klare Lösung alsdann schnell abkühlt wobei sie zu einem steifen, gallertartigen Brei geseht, oder einfach, wenn man die trockene Base mit sehr wenig kalter Salzsäure durchfeuchtet. Diese amorphe Modification wandelt sich jedoch bald in eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende, krystallinische Masse um.

Das Chloroplatinat, $2 C_{14}H_{15}NO \cdot H_2PtCl_6$, wurde beim Hinzufügen von Platinchlorid zu einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung des Chlorhydrats allmählich als hochgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Vierseitige, schiefwinkelige Täfelchen von rhombischem Umriss, oder — besonders nach längerem Verweilen in der Mutterlauge — dicke, rhomboëderähnliche Krystalle, häufig zu treppenförmigen Aggregaten vereinigt. Das Salz ist wasserfrei. Es schmilzt unter Zersetzung und Aufblähen bei etwa 213° .

Analyse: Ber. Procente: Pt 23.29.

Gef. > > 23.27.

Zum Vergleich wurde unter genau denselben Versuchsbedingungen das entsprechende Doppelsalz der hochschmelzenden ¹⁾ Base dargestellt. Dabei gelang es aber nicht, das von Goldschmidt und Polonowska beschriebene, in Blättchen krystallisirende Salz



zu erhalten. Anstatt dessen wurden zwei verschiedene, in Nadeln krystallisirende Chloroplatinate von höherem Wassergehalt beobachtet, und zwar:

a) $2 C_{14}H_{15}NO \cdot H_2PtCl_6 + 6H_2O$; aus einer neutralen, ziemlich concentrirten Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchlorid erhalten. Haarfeine, biegsame, zu Büscheln vereinigte Nadeln von strohgelber Farbe, die bei etwa 190° unter Gasentwicklung und Braunwerden schmelzen. Bei anhaltendem Erhitzen auf 115° entweichen 5 Moleküle Wasser.

Analyse: Ber. Procente: $5 H_2O$ 9.50, Pt 20.63.

Gef. > > 9.61, > 20.61.

Das Chloroplatinat ist in heissem Wasser leicht löslich und lässt sich daraus unter Umständen in unveränderter Form wiedergewinnen.

¹⁾ Nach meiner Beobachtung schmolz ein sorgfältig gereinigtes Präparat dieser Base constant bei 162.5° .

Bei einem Versuche, eine grössere Menge umzukrystallisiren, wurde es jedoch in das um 2 Wassermoleküle ärmere Salz:

b) $2 C_{14} H_{15} NO \cdot H_2 Pt Cl_6 + 4 H_2 O$, vollständig umgewandelt. Dasselbe stellt spröde, flache, zugespitzte Nadeln von hochgelber Farbe dar, die sich bei etwa $198-199^{\circ}$ zersetzen. Für die Analyse wurde das Salz bei 105° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es verlor dabei annähernd 3 Moleküle Wasser.

Analyse: Ber. Procente: $3 H_2O$ 5.95, Pt 21.45.¹⁾
 Gef. » » 5.44, » 21.67.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Ochloroaurat des hochschmelzenden Diphenyloxäthylamins aus concentrirten Lösungen in grossen, orangefarbenen Krystallen anschießt, während das entsprechende Salz der niedrigschmelzenden Base unter ebensolchen Bedingungen ölig ausfällt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die vorstehend beschriebene, beim Reduciren des Benzoïnoxims als Nebenproduct entstehende Base mit dem angeblich bei 128° schmelzenden Körper identisch, welcher von Polonowska²⁾ bei der Reduction des Benzilmonoxims mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung beobachtet, der schlechten Ausbeute wegen jedoch nicht näher untersucht werden konnte.

Die Identität meiner Verbindung mit dem Erlenmeyer'schen Isodiphenyloxäthylamin wird durch die nahe Uebereinstimmung der Schmelzpunkte ebenfalls sehr wahrscheinlich gemacht; eine endgültige Entscheidung dieser Frage dürfte indessen — in Erwartung der näheren, in Aussicht gestellten Charakterisirung der letztgenannten Base — vor der Hand am sichersten dahingestellt werden.

¹⁾ Das um ein Wassermolekül ärmere Salz würde 6.07 pCt. Wasser und 21.88 pCt Platin verlangen, weshalb obige Formel nur mit Vorbehalt gegeben wird.

²⁾ Diese Berichte 21, 488.