

Für Überlassung des Ausgangsmaterials sind wir der A.-G. Siemens & Halske und besonders dem Direktor ihres Glühlampenwerkes und Leiter des physikalisch-chemischen Laboratoriums, Hrn. Dr. W. v. Bolten, zu großem Danke verpflichtet.

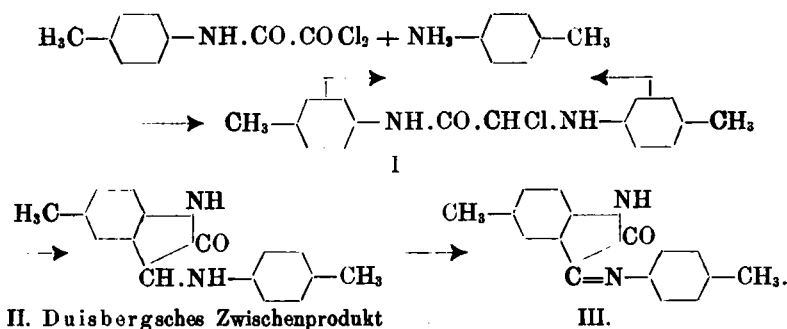
Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

724. Iwan Ostromisslensky: Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und seine Homologen.

[I. Mitteilung.]

(Eingeg. am 30. November 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

o-Toluidin gibt, mit Dichloressigsäure behandelt, nach P. J. Meyer¹⁾ Di-*o*-toluidoessigsäure, während die *p*-Verbindung unter ganz denselben Reaktionsbedingungen das *p*-Tolyl-*p*-methylmesatin liefert. Duisberg²⁾ gelang es, ein Zwischenprodukt bei der letzten Reaktion, und zwar das *p*-Tolylamido-*p*-methylindol zu isolieren. Das *p*-Tolyl-*p*-methylmesatin wurde neuerdings von G. Heller³⁾ auch aus fertigem Dichlor-*p*-acetoluid und *p*-Toluidin hergestellt. Die entsprechende Reaktion geht nach dem genannten Autor folgendermaßen vor sich:



Die langgestreckte Kette der hypothetischen Verbindung I erleidet nach Heller eigenartige Schwingungen, »wodurch die beiden Tolylo und damit auch die übrigen Glieder der Kette sich voneinander nähern«.

¹⁾ Diese Berichte 16, 925, 926, 2261 [1883].

²⁾ Diese Berichte 18, 190 [1885].

³⁾ Ann. d. Chem. 332, 247–304.

Auf diese Weise wird eben die Möglichkeit einer weiteren Reaktion geboten¹⁾.

Derselbe Vorgang gestaltet sich nach G. Heller bei Anwendung von Anilin (statt der Toluidine) wieder ganz anders: Es entsteht nämlich ein Stoff, dem Heller die Struktur einer Diaminostilbencarbonsäure zuschreibt.

»Wir sind gewohnt« — sagt G. Heller — »die Reaktionen, welche eine Base eingeht, bei ihren Homologen wiederzufinden. Hier reagieren drei einfachste aromatische Basen gleich leicht, aber in total verschiedener Weise. Eine anschauliche Deutung läßt sich in diesem Falle nur durch die Theorie der Molekularschwingungen geben . . .«

Seit dem Jahre 1904 wurden in der Fachpresse meines Wissens keine Angaben über das Verhalten der Dichloressigsäure aromatischen Basen gegenüber publiziert. Wie ich jedoch im Folgenden zeigen werde, geht diese Umsetzung stets in ein und derselben Richtung vor sich; ich hoffe auch, den Mechanismus der entsprechenden Reaktion endgültig aufgeklärt zu haben.

Experimenteller Teil.

I. Dichloressigsäure und *o*-Toluidin.

Beim Behandeln der Dichloressigsäure mit *o*-Toluidin entsteht, im Widerspruch mit P. J. Meyers Angaben keine Di-*o*-toluidoessigsäure, sondern es bilden sich zwei Stoffe: das *o*-Tolyl-*o*-methyloessigsäure einerseits und die *o*-Methylamidophenyl-*o*-toluidoessigsäure andererseits, die letztere als Hauptprodukt. Sie ist eben diejenige Säure, der P. J. Meyer die Struktur der Di-*o*-toluidoessigsäure zuschrieb.

30 g Dichloressigsäure (von Kahlbaum bezogen) wurden in einem Kolben mit 103 g *o*-Toluidin²⁾ auf dem Wasserbade 12 Stunden lang erwärmt. Das zuerst ausgeschiedene dichloressigsäure Salz des Toluidins ging dabei in Lösung. Die Mischung erhärtete unter Rotfärbung zu einer klebrigen, sehr zähen Masse von glasiger Konsistenz, die nach längerem Stehen zum Teil krystallisierte. Wird diese Masse mit 1 l siedendem Wasser kräftig geschüttelt, so scheidet

¹⁾ Die Beobachtung Meyers, daß die Dichloressigsäure durch Dichloracetamid ersetzt werden kann (ebenda, S. 2262), steht mit den Hellerschen Spekulationen im direkten Widerspruch.

²⁾ Die Befreiung des *o*-Toluidins (Kahlbaumsches Präparat) von seinen Isomeren habe ich nach einer noch nicht publizierten, von N. S. Kursanoff herrührenden Methode (liebenswürdige Privatmitteilung) ausgeführt. Diese Methode beruht darauf, daß das Pikrat des *o*-Toluidins im Gegensatz zu demjenigen der *p*- und *m*-Verbindung sich nicht in kaltem Alkohol auflöst.

sich sofort ein rötlichgelb gefärbter Stoff (A) aus¹⁾. Man entfärbt denselben durch kurzes Auskochen mit etwa 100 ccm absolutem Alkohol. Der alkoholische Auszug enthält das

o-Tolyl-*o*-methylimesatin,

das man mit viel Wasser in Form amorpher, gelb gefärbter Flocken ausfällt und abfiltriert. Zur weiteren Reinigung löst man den Stoff wieder in Alkohol auf, kocht die Lösung unter Anwendung von Tierkohle, fällt wieder mit Wasser aus und wiederholt die Fällungsoperation etwa 3 Mal. Auf diese Weise erhält man eine aus Alkohol in Form feiner, stark glänzender, goldgelb gefärbter Blättchen krystallisierende Materie, die bei höherem Erwärmen allmählich zusammensintert und bei ca. 225° unter Zersetzung schmilzt²⁾. Die Analyse ergab: 0.2661 g Sbst.: 26.6 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$. Ber. N 11.2. Gef. N 11.07.

Durch Behandeln mit Säuren in der Siedehitze zerfällt die Substanz unter Abscheidung von Methylisatin und Bildung eines gelöst bleibenden Toluidinsalzes. Mit konzentrierter Salzsäure findet dieser Übergang unter vorübergehender Braunfärbung schon in der Kälte statt. Das so gewonnene rohe *o*-Methylisatin wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. In Übereinstimmung mit den Angaben von R. Bauer³⁾ bildet es haarförmige, rot gefärbte Nadelchen vom Schmp. 266°.

Somit wurde die Struktur der Verbindung als *o*-Tolyl-*o*-methylimesatin bewiesen. Bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe betrug die Ausbeute an sorgfältig gereinigter und getrockneter, aber nicht umkrystallisierter Substanz 10 g, also 17 % der Theorie.

o-Methylamidophenyl-*o*-toluidoessigsäure.

Das ursprüngliche Rohprodukt A⁴⁾ wird aus sehr viel heißem Alkohol zwei Mal umkrystallisiert (1 Teil löst sich in ca. 85 Teilen

¹⁾ Die wäßrige Mutterlauge scheidet beim Abkühlen eine hellgelb gefärbte, fein krystallisierte Substanz ab, die sich nach eingehender Untersuchung als ein Gemenge von *o*-Tolyl-*o*-methylimesatin mit der *o*-Methylamidophenyl-*o*-toluidoessigsäure ergab. Diese beiden Stoffe, roh hergestellt, lösen sich also in heißem Wasser etwas auf.

²⁾ Seine alkoholischen Lösungen sind ebenso wie diejenigen des *p*-Tolyl-*p*-methylimesatins sehr charakteristisch intensiv kirschrot gefärbt. Nach Wasserzusatz verschwindet diese Färbung vollständig.

³⁾ Diese Berichte 40, 2650 [1907].

⁴⁾ Es wurden erhalten 30 g, also 48 % der theoretischen Menge. Die relativ kleine Ausbeute an diesem Rohprodukt ist — wenn man die Löslichkeit desselben in heißem Wasser berücksichtigt — ohne weiteres verständlich.

Alkohol bei der Siedehitze). Es tritt in Form farbloser, feiner, unter dem Mikroskop prismatischer Nadelchen auf. Die Analyse ergab mit der Formel $C_{16}H_{18}O_2N_2$ übereinstimmende Werte:

0.2551 g Sbst.: 0.6669 g CO_2 , 0.1494 g H_2O . — 0.1392 g Sbst.: 12.5 ccm N (18° , 758 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 71.11, H 6.62, N 10.37.

Gef. » 71.29, » 6.55, » 10.28.

Die Substanz löst sich sowohl in Säuren, als auch in Alkalien sehr leicht auf. Bei 239 — 240° schmilzt sie unter spontaner Rotfärbung und Gasentwicklung. Mit konzentrierten Ätzalkalien liefert sie ein dickflüssiges Öl, das beim Wasserzusatz verschwindet. Offenbar ist diese Substanz mit der von P. J. Meyer isolierten identisch. Sie verhält sich wie eine Carbonsäure, zugleich aber wie ein primäres aromatisches Amin, denn sie läßt sich leicht diazotieren.

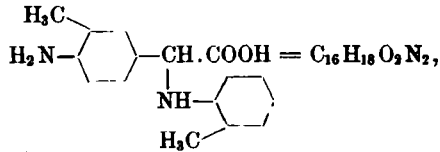
Diazotierung. Man löst die Substanz in der theoretisch erforderlichen Menge sehr verdünnter Salzsäure auf und fügt allmählich unter Abkühlen etwa ein Drittel der theoretischen Menge (berechnet für Monoamin) Natriumnitritlösung hinzu. Wird jedoch eine größere Nitritmenge hinzugefügt, so bildet sich vermutlich auch ein Nitrosamin, da die Substanz ja zugleich eine Iminosäure darstellt. Das Isolieren reiner Produkte wird in diesem Falle wesentlich erschwert. Wird jetzt eine der angewandten Menge salpetriger Säure entsprechende Quantität wäßriger β -Naphtholkaliumlösung zugesetzt, so scheiden sich sofort rote Flocken des in Wasser sehr schwer löslichen Azofarbstoffs aus¹⁾. Derselbe färbt die Baumwolle, sowie auch die Seide intensiv rot. Aus seinen ätherischen oder alkoholätherischen Lösungen scheidet er sich in prachtvollen, langen, metallglänzenden Nadelchen aus.

Benzoylierung. Die fein pulverisirte Substanz suspendiert man in wäßriger Natriumbicarbonatlösung²⁾ und fügt das Doppelte der berechneten Menge Benzoylchlorid hinzu (berechnet für Monoderivat). Nach kräftigem Umschütteln und mehrstündigem Stehenlassen der Mischung scheiden sich weiße, von Öl durchtränkte, krystallinische Krusten aus, die abgepreßt und mit Aceton und Äther ausgewaschen werden. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol (durch Wasser fällbar), sehr schwer aber in Äther und Ligroin. Aus Äther umkrystallisiert, bildet sie kleine, flache, glanzglänzende Nadelchen, die bei 110° ohne Zersetzung schmelzen. Die beiden Stickstoffatome im Molekül der ursprünglichen Substanz A sind, wie aus dem Verhalten derselben salpetriger Säure gegenüber ersichtlich, nicht gleichwertig. Das eine Stickstoffatom tritt zweifellos in Form einer Amidogruppe auf. Berücksichtigt man gleichzeitig die empirische Formel und die Entstehungsweise

¹⁾ Die ersten Tropfen der β -Naphtholkaliumlösung rufen meistens anfangs grünliche Färbung hervor, die aber momentan verschwindet und in eine schwach bräunlichrote übergeht.

²⁾ Vergl. darüber E. Fischer, diese Berichte **32**, 2453 [1899].

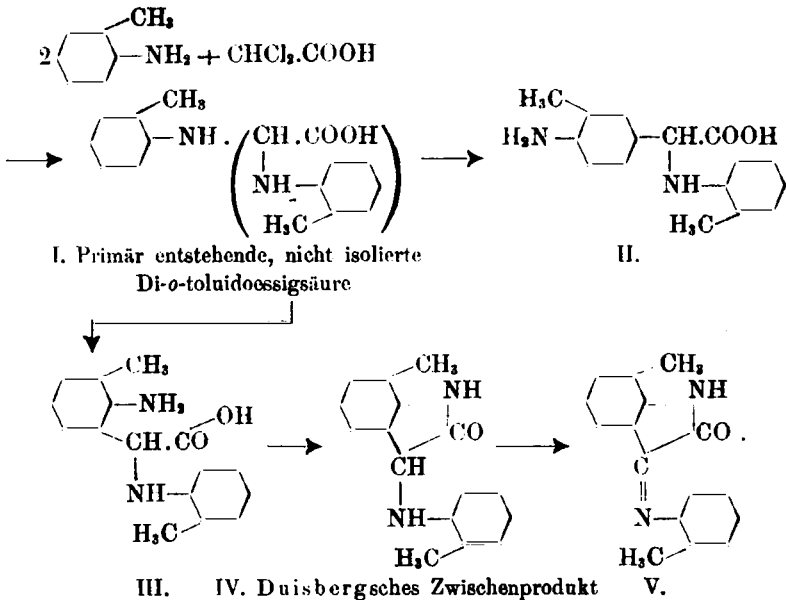
dieser Materie, so ergibt sich für sie die Konstitution einer *o*-Methylamido-phenyl-*o*-toluidoesigsäure:



wobei auch die Stellung der Amidogruppe aus weiter unten angeführten Gründen als festgestellt zu betrachten ist.

Der Mechanismus der Umsetzung

ist somit endgültig aufgeklärt und kann im angegebenen Falle durch das folgende Reaktionsschema ausgedrückt werden:

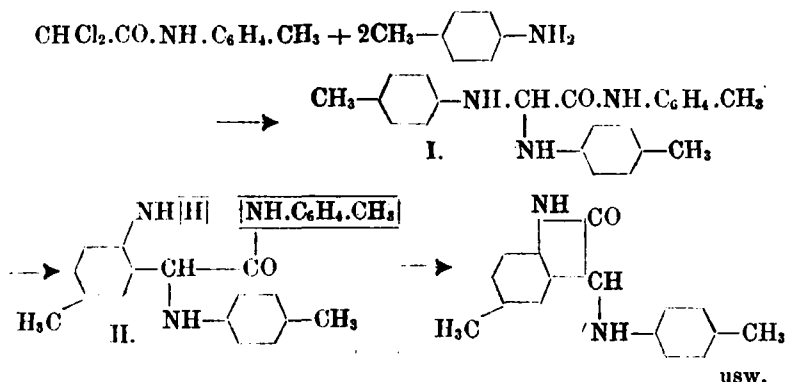


Die Reaktion stellt offenbar einen intramolekularen Umlagerungsprozeß vor, bei welchem ein Substituent der Amido-Gruppe mit einem Kernwasserstoffatom (*o*- oder *p*-) seinen Platz tauscht. Wird die Stelle des in Klammern gestellten Substituenten (Körper I) mit derjenigen des *p*-Kernwasserstoffs ausgewechselt, so entsteht die Verbindung II. Nimmt derselbe Substituent den Platz des *o*-Kernwasserstoffs ein, so resultiert das tolylierte Methylimesatin V. Da die *p*-Stellung in der ursprünglichen Substanz frei ist, so geht, wie gewöhnlich, diese Umlagerung vorzugsweise im Sinne der Bildung

des *p*-Amines II vor sich. Bei Anwendung von *p*-Toluidin kann selbstverständlich nur die *ortho*-Umlagerung stattfinden — und dies ist in der Tat der Fall.

Die altbekannte Umlagerung der Diazoamido- in die Amidoazo- verbindungen ist von derselben Ordnung und läßt erklären, warum die primär entstehende Di-*o*-toluidoessigsäure nicht zu isolieren ist. Diese Umlagerung hat nämlich einen besonders glatten Verlauf, wenn man die Diazoamidoverbindung, in dem entsprechenden freien Amin gelöst, mit dem salzsauren Salz desamins gelinde erwärmt. Höchst wahrscheinlich sind auch im gegebenen Falle dieselben katalytischen Agenzien — d. h. freies, noch unangegriffenes Toluidin nebst seinem Chlorhydrate — wirksam.

Die von Heller konstatierte Bildung des tolylierten Methylimesatins aus fertigem Dichlor-*p*-acetoluid und *p*-Toluidin läßt sich auch auf diese einfache Weise leicht erklären:



Dichloressigsäure und *p*-Toluidin.

Die Konstitution des von P. J. Meyer isolierten *p*-Tolyl-*p*-methylimesatins ist — dank der sorgfältigen Untersuchung dieses Autors — im großen ganzen schon aufgeklärt. Der Schmelzpunkt des aus diesem Stoffe leicht herstellbaren *p*-Methylisatins liegt nach P. J. Meyer bei 187°. Neuerdings ist das *p*-Methylisatin auch von R. Bauer¹⁾ auf anderem Wege hergestellt worden. Zwar glaubt R. Bauer, diese Substanz sei mit der von P. J. Meyer isolierten identisch, doch schmilzt sie nach R. Bauer ca. 32° tiefer (155°) als die Meyersche (187°). Ich habe deswegen das *p*-Methylisatin sowohl nach R. Bauer durch Behandeln des Di-*p*-tolylloxalimidchlorids mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme, als auch nach P. J.

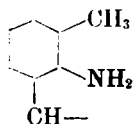
¹⁾ Diese Berichte 40, 2661 [1907].

Meyer aus Dichloressigsäure und *p*-Toluidin (Ausbeute 60% der Theorie) hergestellt. Die beiden Produkte erwiesen sich in der Tat als identisch. Der Schmelzpunkt der beiden liegt eben bei 187°¹⁾. Die entsprechende Differenz in den Literaturangaben ist offenbar durch einen Druckfehler verursacht.

Ich fand unter anderem, daß die Stellung der Alkylgruppen in Isatinhomologen, außer in gewissen Fällen (*m*-Verbindungen), sehr einfach zu bestimmen ist und zwar durch das Zusammenschmelzen mit festem Kali, wobei die Isatinhomologen in die entsprechenden Anilinhomologen mit derselben Gruppenstellung übergehen. Auf diese Weise geprüft, lieferte das Methylisatin, sowohl das nach R. Bauer, als auch das nach P. J. Meyer — wie oben — hergestellte, *p*-Toluidin. Das *o*-Methylisatin, das von mir aus *o*-Tolyl-*o*-methyl-imesatin dargestellt wurde, gibt unter denselben Bedingungen dagegen *o*-Toluidin.

III. Dichloressigsäure und Anilin.

Die Umlagerung der Di-*o*-toluidoessigsäure in das entsprechende *p*-Amin ist vermutlich auch noch dadurch bedingt, daß der Bildung des Komplexes



wegen der Anhäufung von *o*-Substituenten sich ein sterischer Widerstand entgegenstellt. Somit ist zu erwarten, daß beim Ersatz des *o*-Toluidins durch Anilin die entsprechende Umlagerung der primär entstehenden Dianilidoessigsäure sich wenigstens zum Teil in »*ortho*«-Richtung leichter vollziehen würde. Das Experiment bestätigte diese Schlußfolgerung²⁾.

20 g Dichloressigsäure und 58 g Anilin (also 1 Mol. Säure + 4 Mol. Anilin) wurden in einer offenen Porzellanschale 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das zuerst ausgeschiedene dichloressigsäure Salz löst sich allmählich in überschüssigem Anilin auf, während die ganze schwach klebrige, glasige, kirschrot gefärbte Masse immer dicker wird. Nach Verlauf von etwa 2¹/₂ Stunden erhärtet sie zu einer hellgelb gefärbten, körnigen

¹⁾ Denselben Schmelzpunkt (184° statt 187°) geben für *p*-Methylisatin auch Panaotovic (Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 58) und W. Findelee (diese Berichte 33, 3552 [1905]) an. Nach G. Heller schmilzt das *p*-Methylisatin in Übereinstimmung mit den Angaben P. J. Meyers bei 187° (ebenda S. 261).

²⁾ Vergl. darüber G. Heller (diese Berichte 33, 268 [1905]) (Fußnote) sowie S. 253 und D. R. P. 25136 und Zusatz 27977.

Kruste, die sich in heißem Wasser, sowie in Alkohol ohne Rückstand auflöst. Die alkoholische Lösung (200 ccm Alkohol) dieses Rohproduktes wurde auf dem Wasserbade noch etwa zwei Stunden erwärmt und beim Erkalten mit 800 ccm Wasser versetzt. Es scheiden sich bald darauf amorphe, rötlich-gelb gefärbte Flocken einer Substanz aus, die sich nach ihren Eigenschaften mit dem von Engelhardt¹⁾ und auch von Schiff²⁾ auf anderem Wege hergestellten Phenyl-imesatin als identisch erwies. Die weitere Reinigung der Substanz geschieht wie gewöhnlich durch nochmaliges Lösen derselben in Alkohol, Behandeln mit Tierkohle und Ausfällen mit Wasser. Die Ausbeute an gereinigter Substanz beträgt 8 g, also 24 % der theoretisch möglichen Menge. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze lieferte diese Substanz ca. 3 g Isatin, das, aus Wasser umkrystallisiert, in Übereinstimmung mit Literaturangaben bei 200° schmolz³⁾.

Ich halte es für meine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. L. Tschugaeff für seine stets freundliche Teilnahme an meinen Arbeiten und für manche wertvollen Ratschläge, sowie für die liebenswürdige Überlassung mehrerer Präparate meinen innigsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen. Einige Verbrennungsanalysen sind von Praktikanten in dem Laboratorium des Hrn. Prof. L. Tschugaeff ausgeführt worden.

725. Wilhelm Bilts und Friedrich Zimmermann: Über die Einwirkung von Silbernitrat und Mercurinitrat auf einige anorganische Hydroxyde.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1907.)

Befeuchtet man frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd mit einer Lösung von Silbernitrat, so färbt sich das Hydrogel durch Ausscheidung von Silberoxyd gelbbraun. Hier, wie in anderen Fällen, unterrichtet diese Reaktion in denkbar einfachster Weise schnell und scharf über die Basicität des gefällten Hydroxyds im Verhältnis zu der des Silberhydroxyds. Merkwürdigerweise scheint sie indessen der neueren Lehrbuch- und Zeitschriftenliteratur ganz fremd zu sein, und wir konnten nur aus dem Jahre 1857 Angaben von H. Rose⁴⁾ darüber finden, der umgekehrt das Fällungsvermögen von Silberoxyd den

¹⁾ Jahresber. über die Fortschr. der Chemie 1855, 54.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 51.

³⁾ Baeyer u. Oekonomides, diese Berichte 15, 2094 [1882].

⁴⁾ Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss., Berlin 1857, 30. April, S. 245; 14. Mai, S. 287; 11. Juni, S. 311.