

— eine bimolekulare ist ¹⁾. Temperatur und die Natur des Anions sind aber die Hauptfaktoren für die Gleichgewichtslage der spaltbaren Ammoniumsalze in Chloroform und Bromoform.

Der Zerfall der Ammoniumsalze ist auf polarimetrischem, titrimetrischem und kryoskopischem Wege nachgewiesen und gemessen worden; es soll hier noch erwähnt werden, daß er sich auch durch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit ²⁾ einer Chloroform-Lösung zu erkennen gibt, obwohl das Leitvermögen seiner Größenordnung nach sehr gering ist. Eine 1.2-prozentige Lösung von Allylmethyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid in Chloroform zeigte eine spezifische Anfangsleitfähigkeit von $2.6 \cdot 10^{-6}$ bei 25°; diese ging in 150 Minuten auf $1.8 \cdot 10^{-6}$ zurück.

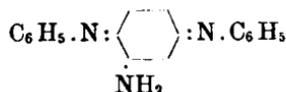
Da die Ionen des Salzes sich mit den nicht dissoziierten Molekeln im Gleichgewicht befinden, so muß die Leitfähigkeit der Lösung mit der Verdünnung der letzteren abnehmen, wie der Versuch auch gezeigt hat ³⁾.

Straßburg, Anorganische Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums, im Oktober 1911.

406. Rikō Majima und Yoshihiko Aoki: Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin. III⁴⁾.

(Eingegangen am 24. Oktober 1911.)

Durch die Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd oder mit Mangansuperoxyd hatte vor etwa 10 Jahren Börnstein ein interessantes Oxydationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$, neben Azophenin, aufgefunden ⁵⁾. Er schrieb ihm die folgende Strukturformel eines Amino-chinon-dianils zu.



(Amino-diphenyl-chinon-diimin von Börnstein.)

¹⁾ Wir haben die Bildungsgeschwindigkeit eines Salzes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht; hierauf gedenken wir bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

²⁾ Hantzsch (B. 38, 1045 [1905]) konstatierte bereits das Leitvermögen von salzsaurem Diäthylamin in Chloroform-Lösung.

³⁾ Die zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen von Amin-ammonium-salzen haben wir bereits früher in Gemeinschaft mit W. Mayer studiert, B. 44, 1409 [1911].

⁴⁾ Vergl. I. u. II. Mitteilung: B. 43, 2588 [1910]; B. 44, 229 [1911].

⁵⁾ B. 34, 1268 [1901].

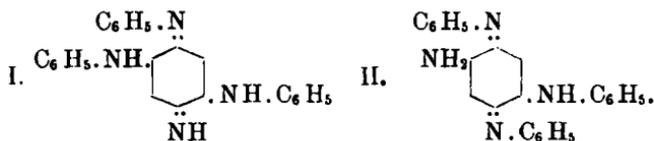
Seine Ansicht stützte sich dabei einerseits auf das Ergebnis einer Molekulargewichts-Bestimmung¹⁾ dieser Substanz, und andererseits auf ihre leichte Veränderlichkeit zu Azophenin. Nach seiner Beschreibung sollte außerdem diese Verbindung »gegen verdünnte Säuren äußerst empfindlich« sein und »sowohl Mineralsäuren, als auch Essigsäure diese Substanz sehr rasch unter Bildung schwarzer schmieriger Produkte« zersetzen²⁾.

Da aber die verschiedenen Verbindungen dieser Kategorie, die der eine von uns selbst bearbeitet hat, wie z. B. Dianilino-chinon-monoimin³⁾, Amino-anilino-chinon-monoanil⁴⁾, und ferner trimeres Phenylchinon-diimin⁵⁾ von Willstätter und Kubli sich beständig gegen verdünnte Säuren erwiesen, sahen wir uns gezwungen, das sogenannte Amino-diphenyl-chinon-diimin in dieser Beziehung nochmals zu prüfen.

Wir wiederholten deshalb den Börnstainschen Oxydationsversuch und sahen durch die Untersuchung des isolierten Produkts nicht nur unsere Vermutung bestätigt, sondern wir konnten sogar zwei Reihen von Salzen darstellen. Die Analyse dieser Salze brachte dabei noch eine ganz unerwartete Tatsache zu Tage, es erwies sich nämlich die Molekularformel dieser Base als $C_{24}H_{20}N_4$ (Mol.-Gew. 364), und nicht $C_{18}H_{15}N_3$ (Mol.-Gew. 273), wie Börnstain angab. Bei der Molekulargewichts-Bestimmung nach der physikalischen Methode wurde gleichfalls der entsprechend höhere Wert gefunden. Unsere Substanz zeigte in anderen Beziehungen, wie z. B. Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw., die mit der Börnstainschen Base übereinstimmenden Eigenschaften, und es ist uns nicht gelungen, ein anderes Oxydationsprodukt mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$ zu isolieren.

Nach dem Schluß unserer Arbeit haben wir gelegentlich das Molekulargewicht nochmals nach den Börnstainschen Daten berechnet und erhielten zu unserer Überraschung auch hier das Molekulargewicht 361.9 statt 284.9, wie es Börnstain ausgerechnet hatte. Es ist nun außer Zweifel, daß seine Substanz mit unserer identisch ist. Seine Angaben dürften somit durch einen zufälligen Irrtum entstanden sein.

Beim Erhitzen mit Anilin in Eisessiglösung gab unsere Base sehr leicht Azophenin, und sie muß daher eine der folgenden beiden Strukturformeln besitzen.



¹⁾ S. u. unseren experimentellen Teil.

²⁾ B. 34, 1272 [1901].

³⁾ B. 43, 2593 [1910].

⁴⁾ B. 44, 231 [1911].

⁵⁾ B. 42, 4144 [1909].

Da nach unseren Erfahrungen die sämtlichen Chinoderivate mit zwei Anilinogruppen in 1.5-Stellung, wie z. B. Dianilino-chinon, Dianilino-chinon-monoimin, Dianilino-chinon-monoanil und Azophenin in gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich sind, kommt für unsere, viel leichter lösliche Base die Formel II eines 1.5-Amino-anilino-chinon-dianils eher in Betracht. Die Nichtüberführbarkeit dieser Base in Dianilino-chinon-monoanil beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure läßt sich auch durch dieselbe Annahme erklären.

Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd:

Amino-anilino-chinon-dianil, $C_{24}H_{30}N_4$.

Bei diesem Versuch haben wir viel bequemer als nach Börnstein¹⁾ in folgender Weise gearbeitet.

30 g Anilin und 20 g Eisessig wurden in 600 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung zeigte keine Säurereaktion gegen Methylorange. Zu der bis 0° abgekühlten und sehr heftig umgerührten Lösung setzten wir 80 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen innerhalb 30 Minuten hinzu. Das Gemisch wurde bei derselben Temperatur noch 10 Minuten lang stark gerührt und dann filtriert. Der mit kaltem Wasser gut gewaschene Rückstand stellte eine rötlichbraune, stark nach Isonitril riechende Masse dar.

Zur Isolierung des Anils extrahierten wir das getrocknete Produkt mit Äther. Die filtrierte und stark eingeeengte, ätherische Lösung verwandelte sich beim Stehen über Nacht in einen Krystallbrei. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden wieder in Äther gelöst, von einer geringen Menge schwarzer, unlöslicher Substanz abfiltriert und die Lösung abgedampft. Aus der stark konzentrierten Lösung schieden sich nach einiger Zeit bläulichrote, lange Prismen ab, deren Menge ca. 6 g wog. Zur weiteren Reinigung lösten wir die Substanz in möglichst wenig heißem Benzol auf und setzten dazu das gleiche Volumen heißen Methylalkohols. Der Körper schied sich langsam in harten, derben, in Rosetten vereinigten Prismen aus. Nochmal in derselben Weise gereinigt, schmolz der Körper bei 167° (korr.). In Bezug auf seine Farbe, Löslichkeit und das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure habe ich die Beschreibung von Börnstein²⁾ durchaus bestätigt gefunden³⁾. Die Analyse ergab auch die Zusammensetzung von C_6H_5N .

0.1178 g Sbst.: 0.3426 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 0.4298 g CO_2 , 0.0732 g H_2O . — 0.1409 g Sbst.: 19.1 ccm N (21.2°, 757.3 mm).

¹⁾ B. 34, 1269 [1901]. ²⁾ ibid. 1272.

C_6H_5N . Ber. C 79.09, H 5.54, N 15.38.
Gef. » 79.30, 79.41, » 5.84, 5.57, » 15.37.

Aber mit verdünnten Säuren gab dieses Anil schmutzig farbige Salze, die mit Ammoniak sofort wieder die ursprüngliche Base lieferten. Dabei konnten wir keine Verharzung oder Verschmierung beobachten. Die Base bildet zwei Reihen von Salzen.

Monochlorhydrat: Die ätherische Lösung des Anils gab beim Schütteln mit 0.3-n. Salzsäurelösung einen schwarzen Niederschlag, der schmutzig-bräunliches Licht durchläßt. Wenn auch beim Versetzen mit Ammoniak die dunkle Farbe sich anscheinend nur wenig änderte, ließ sich doch alsdann die ursprüngliche rote Base leicht wieder durch Ausäthern gewinnen. Das Salz wurde bei 110° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0.2383 g Sbst.: 0.0851 g AgCl. — 0.2950 g Sbst.: 0.1043 g AgCl.
 $C_{24}H_{20}N_4, HCl$. Ber. Cl 8.85. Gef. Cl 8.83, 8.74.

Bischlorhydrat: Mit 3-n. Salzsäure geschüttelt, gab die ätherische Lösung des Anils einen stahlfarbigen Niederschlag, der purpurnes Licht durchließ. Er ist viel leichter löslich in Wasser und Alkohol, als das einfache Salz, und auf Versetzen mit Ammoniak färbt er sich sofort rot unter Bildung der freien Base. Da das Salz bei erhöhter Temperatur in das einfache Salz übergeht, wurde es über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz gehalten und analysiert.

0.2549 g Sbst.: 0.1498 g AgCl.
 $C_{24}H_{30}N_4, 2HCl + 3H_2O$. Ber. Cl 14.44. Gef. Cl 14.39.

Aus den Analysen der Salze ergab sich die bemerkenswerte Tatsache, daß dem Anil eher die Molekularformel $(C_6H_5N)_4$ und nicht $(C_6H_5N)_2$, nach Börnstein, zukommt. Die Molekulargewichts-Bestimmung bestätigte unsere Vermutung.

1. Molekulargewichts-Bestimmung ebullioskopisch in Chloroform ($K=26$, nach Volumenablesung), 16.5 ccm Chloroform, 0.3777 g Sbst., $c = 0.160^\circ$; 19 ccm Chloroform, 0.5906 g Sbst., $c = 0.210^\circ$.

2. Molekulargewichts-Bestimmung kryoskopisch in Benzol ($K = 51$), 16.53 g Benzol, 0.2256 g Sbst., $c = 0.192^\circ$; 16.53 g Benzol, 0.3710 g Sbst., $c = 0.330^\circ$.

$C_{24}H_{20}N_4$. Mol.-Gew. Ber. 364. Gef. 1. 374, 384; 2. 363, 347.

Börnstein bestimmte auch das Molekulargewicht seiner Substanz in Essigätherlösung nach der Landsbergerschen Methode, wobei er folgende Zahlen erhielt¹⁾: »0.3991 g Subst. in 21.8909 g Lösungsmittel, Siedepunkterhöhung 0.135°. Bei der Umrechnung fanden wir ebenfalls das Molekulargewicht 361.9 (K für Essigäther = 26.8) statt 284.9 wie Börnstein.

¹⁾ B. 34, 1272 [1901].

Mit verdünnter Salzsäure unter ähnlichen Bedingungen wie das Anilid von Caro behandelt, gab diese Base nur eine rötlich violette Lösung, die Bildung von Dianilino-chinon-monoanil konnten wir nicht bemerken.

Bei der Reduktion dieses Anils nach verschiedenen Methoden erhielten wir die sehr leicht oxydierbare und schwer krystallisierbare Leukoverbindung, die ähnliche Eigenschaften wie bei Börnstein zeigte¹⁾.

Beim Kochen in Eisessiglösung mit etwas Anilin gab das Anil sehr leicht eine Substanz, die durch Schmp. 237° und Mischprobe mit Azophenin identifiziert wurde.

Acetylderivat: Beim Erwärmen des Anils mit geringen Mengen Essigsäureanhydrid schieden sich nach dem Erkalten die bläulich-roten, langen Prismen des Acetylderivates ab. Diese Substanz ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer löslich in Alkohol und unlöslich in Petroläther. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 212°.

0.1051 g Subst.: 12.9 ccm N über konzentrierter Kalilauge (24°, 762 mm).
C₂₆H₂₉N₄O. Ber. N 13.79. Gef. N 13.79.

Chemisches Universitäts-Laboratorium Tokyo u. Sendai, Japan.

407. S. Gabriel: Über einige Verbindungen aus der Propan-Reihe. II²⁾.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

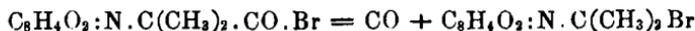
(Eingegangen am 24. Oktober 1911.)

Daß Phthalyl-glycylchlorid, C₈H₄O₂:N.CH₂.CO.Cl, beim Erhitzen, besonders nach Zusatz einer Spur Zinkchlorid, in Kohlenoxyd und Chlormethyl-phthalimid gemäß der Gleichung:



zerfällt, ist bereits mitgeteilt³⁾ worden.

Ich habe nun in der Absicht, die weiter unten beschriebenen Bromverbindungen aufzuklären, das Bromid der α -Phthalimidoisobuttersäure, C₈H₄O₂:N.C(CH₃)₂.CO.Br, welches man aus der genannten Säure und Phosphorpentabromid beim Erwärmen erhält, der Destillation unterworfen, wobei gemäß der Gleichung:



β -Phthalimido- β -brompropan erwartet wurde. Die Untersuchung des Produktes lehrte jedoch, daß mit dem Kohlenoxyd gleichzeitig Brom-

¹⁾ B. 34, 1273 [1901].

²⁾ I. siehe S. 1905.

³⁾ S. Gabriel, B. 41, 242 [1908].