

zieren. Hohe Konzentrationen lassen sich aber nicht erreichen, weil das Anion der Ameisensäure bald in den Anodenraum zu wandern beginnt.

2. Unter Druck gelöstes Kohlenoxyd läßt sich mit kleinen Stromdichten bei schlechter Ausbeute zu Methylalkohol reduzieren. Die Bildung von Methan wurde dagegen nicht beobachtet.

Die vorliegenden Versuche wurden im S.-S. 1912 und W.-S. 1913 im Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt.

Charlottenburg, im September 1913.

36. J. v. Braun und E. Aust: Reindarstellung des Dimethyl-*o*-toluidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Januar 1914.)

Während die völlige Reindarstellung des *p*-Nitrotoluols, *p*-Toluidins und seiner Methylderivate ohne Schwierigkeiten durchführbar ist, ist sie bekanntlich in der *ortho*-Reihe wegen der Nichtkrystallisierbarkeit der einzelnen Glieder viel weniger einfach¹⁾. Es bedarf eines umständlichen Reinigungsprozesses, um die letzten Spuren der isomeren *para*- und eventuell *meta*-Verbindungen zu entfernen, und wenn auch deren Gegenwart für die meisten Zwecke keine größeren Nachteile bietet und nur bei sehr genauen Untersuchungen stört, so muß natürlich jede Methode willkommen erscheinen, die in einfacher Weise die Herausarbeitung der ganz reinen Glieder der *ortho*-Reihe ermöglicht. Wir haben von diesem Gesichtspunkt ausgehend — und zwar im Anschluß an einige, im hiesigen Institut mit dem Dimethyl-*o*-toluidin begonnene, kinetische Messungen — uns die Frage vorgelegt, wie weit wenigstens für dieses Glied der *ortho*-Reihe das Problem gelöst werden kann und haben in der Einwirkung von Formaldehyd ein sehr einfaches Mittel dazu gefunden.

Dimethyl-anilin, -*m*- und -*p*-toluidin und endlich Monomethyl-*o*-toluidin, die alle als Verunreinigungen des Methylierungsproduktes von nicht völlig reinem *o*-Toluidin in Betracht gezogen werden können, werden, wie unsere Untersuchungen in den letzten zwei Jahren²⁾ gezeigt haben, von überschüssigem Formaldehyd sehr leicht angegriffen: Dimethyl-*p*-toluidin verwandelt sich bei längerer Einwirkung zu etwa 30% in den unter 10 mm bei 135° siedenden 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, und zu 70% in die daraus durch Oxydation hervorgehende alkalilösliche

¹⁾ Vergl. Meyer-Jacobson II, 1, 224.

²⁾ B. 45, 2977 [1912]; 46, 3056, 3460 [1913].

Carbonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, während die drei andren Basen zum geringen Teil die im Vakuum um 140° siedenden Benzylalkohole, zum weit größeren die über 250° siedenden Diphenylmethan-Basen und noch kompliziertere Kondensationsprodukte ergeben. Demgegenüber liefert Dimethyl-*o*-toluidin mit Formaldehyd selbst bei längerer Reaktionsdauer nur wenige Prozente Alkohol, so gut wie kein Diphenylmethan-Derivat und bleibt der Hauptmenge nach unangegriffen — als einziger Bestandteil des Gemenges, welcher im Vakuum weit unterhalb von 100° siedet und daher, wie man erwarten durfte, leicht durch Destillation abgetrennt werden muß. Diese Erwartung ging ganz in Erfüllung. Wir fanden bei Versuchen, die wir zunächst mit künstlichen, von etwa 183° bis über 200° siedenden, durch Destillation nicht trennbaren Gemischen von reinem Dimethyl-*o*-toluidin und den vier genannten Basen, ausführten, daß, wenn man mit der doppelten Gewichtsmenge 20-prozentiger Salzsäure und der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge 40-prozentigen, wäßrigen Formaldehyds 100 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, alkalisch macht, gut mit Wasser wäscht und fraktioniert, über 80% des angewandten Dimethyl-*o*-toluidins unter 10 mm bei 68° übergehen, ca. 10% unter langsamem Steigen der Temperatur bis 78° folgen, daß dann das Thermometer schnell über 100° steigt und der Rest sich allmählich bis gegen 300° verflüchtigt. Aus dem unter 100° Übergegangenen kann durch nochmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck die Hauptmenge (88% der angewandten *o*-Base) einheitlich bei $184.8\text{—}185.2^\circ$ (korr.) siedend als reines Dimethyl-*o*-toluidin herausfraktioniert werden, während der geringe, wenige Grade höher siedende Rest zweckmäßig vernachlässigt wird, da er ganz kleine Mengen der Alkohole enthält. Wir wandten nun dieses einfache Verfahren auf eine Reihe technischer Präparate an, die nach den Angaben der einzelnen Fabriken teils nur Monomethyl-*o*-toluidin, teils noch Dimethyl-*p*-toluidin und Dimethylanilin enthielten, teils verhältnismäßig einheitlich ($185\text{—}189^\circ$), teils wenig konstant ($185\text{—}208^\circ$) siedeten, und fanden, daß, wie bei den obigen Versuchen, eine einmalige Behandlung mit Formaldehyd stets genügt, um alle Beimengungen zu entfernen und die Hauptmenge des Dimethyl-*o*-toluidins als völlig einheitlich siedende Fraktion zu gewinnen. Man kann so aus ganz billigem technischen Material mit Leichtigkeit ein Präparat von größter Reinheit erhalten¹⁾.

¹⁾ Es versteht sich von selber, daß z. B. zur Darstellung von einheitlichem 4-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol nur ein mit Formaldehyd vorbehandeltes Dimethyl-*o*-toluidin-Präparat verwendet werden kann; denn schon die Gegenwart von 3% *p*-Base würde, wie man durch Rechnung findet, zur Folge haben, daß im Reaktionsprodukt fast 20% des isomeren 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohols enthalten sein würden.

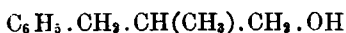
Als ein Kriterium dieser Reinheit können Dichte und Lichtbrechungsvermögen bequem herangezogen werden, die verhältnismäßig sehr niedrige Werte besitzen: wir fanden für n_D^{20} 1.5153 — 1.5155 und für $d_4^{20.6}$ 0.9252 — 0.9261, während frühere Beobachtungen, die wohl mit nicht ganz reinem Material angestellt worden sind, etwas höhere Werte (1.52437 bei 23.3⁰¹) resp. 1.52643 bei 20⁰²) für n_D und $d_4^{20} = 0.9283^1$) resp. $d_4^{20} = 0.92859^2$) geliefert haben. Für die Lichtbrechung von reinstem, aus *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumjodid über die Ammoniumbase dargestellten Dimethyl-*p*-toluidin (Sdp. 211—211.5°) fanden wir übrigens auch eine Abweichung gegenüber früheren Bestimmungen (1.53664 bei 20° gegenüber 1.54686 bei 20.2⁰¹) und 1.54706 bei 20⁰²), während die von uns bestimmte Dichte ($d_4^{20.6} = 0.9379$) sich der von Brühl¹⁾ bestimmten ($d_4^{20} = 0.9368$) anschließt, wie diese aber nicht unerheblich mit der von Kahlbaum²⁾ bestimmten ($d_4^{20} = 0.9287$) differiert. Die letztere dürfte zweifellos mit einem Fehler behaftet sein.

37. J. v. Braun und G. Kirschbaum: Synthesen in der fettaromatischen Reihe XII.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Januar 1914.)

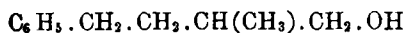
Vor etwa einem Jahr³⁾ stellten wir fest, daß die Angliederung einer Methylgruppe an das mittelständige Kohlenstoffatom der aliphatischen Kette im Hydrozimmtalkohol und -aldehyd (1 und 2) auf die Geruchsnuance einen deutlicheren Einfluß ausübt, als wenn vom Methyl die zum Benzolkern benachbarte Stellung eingenommen wird.



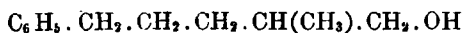
1



2



3



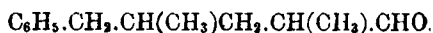
4



6



5



7

¹⁾ Brühl, Ph. Ch. 16, 193 [1895].

²⁾ Kahlbaum, Ph. Ch. 26, 577 [1898].

³⁾ B. 46, 1266 [1913].