

326. A. Ladenburg: Derivate des Orthotoluidin.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Anschliessend an eine kürzlich veröffentlichte Abhandlung „über Condensationsvorgänge in der Orthoreihe“¹⁾ möchte ich hier über einen dort erwähnten Körper einige ergänzende Mittheilungen machen.

Es handelt sich um die durch Erhitzen von Formotoluid entstehende Verbindung. Die Analysen gaben eine mit der Formel $C_8 H_9 N$ übereinstimmende Zusammensetzung, die Constitution derselben habe ich damals unbestimmt gelassen und auf die Möglichkeit, dass die Formel verdoppelt werden müsse, hingewiesen. Ich glaube nun jetzt die damals offene Frage entschieden zu haben.

Schon kürzlich erwähnte ich, dass die in Frage stehende Verbindung ein Bromadditionsprodukt erzeuge und mir schien diese Reaction zur Bestimmung der Molekulargrösse wohl geeignet.²⁾

Wird eine concentrirte Lösung des betreffenden Körpers in Schwefelkohlenstoff mit Brom versetzt, so verschwindet die Farbe des letzteren und es scheidet sich sehr bald ein gelber krystallinischer Niederschlag ab. Man unterbricht den Zusatz des Broms, sobald die Flüssigkeit eine deutliche braune Farbe angenommen hat, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Schwefelkohlenstoff. Als das erhaltene Bromadditionsprodukt aus heissem Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde, schieden sich beim Erkalten glänzende weisse Blättchen ab, die aber den anderen Tag verschwunden waren, wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung, denn der Alkohol zeigte deutlich den Geruch nach Bromal und gab selbst nach starker Abdunstung keine krystallinische Ausscheidung.

Ich habe daher bei einem zweiten Versuch das direct gewonnene Bromadditionsprodukt nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff aus heissem Eisessig umkrystallisirt, woraus ich es in hübschen, gelben Prismen erhielt und diese zur Brombestimmung benutzt. Die gefundenen Resultate stimmen annähernd mit der Formel $C_8 H_9 N Br$ überein. Daraus glaubte ich den Schluss auf eine Verdoppelung der Formel des ursprünglichen Körpers machen zu müssen und es gewinnt dann die Voraussetzung, die ich schon in der früheren Mittheilung aussprach, wonach die Verbindung in eine bekannte Reihe von Substanzen aufzunehmen sei, an Wahrscheinlichkeit. Natürlich musste dabei zunächst an die Methenyldiamine gedacht werden, so dass der in Frage stehende Körper als Methenyldiorthotolyldiamin zu bezeichnen wäre. Eine solche Vermuthung ist um so naheliegender, als Weith kürzlich gezeigt hat³⁾, dass auch das Methenyldiphenyldiamin durch

¹⁾ Diese Berichte X, 1123.²⁾ Vergl. Ladenburg, Liebig's Annalen Suppl. 8, 55.³⁾ Diese Berichte IX, 454.

Erhitzen von Formanilid gewonnen werden kann. Nun hat allerdings das Methenylditolyldiamin die Formel $C_{15}H_{16}N_2$, doch sind die dieser Formel entsprechenden Gewichtsmengen der Bestandtheile so wenig von denen der Formel $C_{16}H_{18}N_2$ zugehörnden verschieden, dass die gefundenen Zahlen ebenso gut auch für das Methenylditolyldiamin sprechen. Man hat:

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2$	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$	Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	80.67	80.35	80.80	80.57	—	80.41
H	7.56	7.15	7.27	7.04	—	7.30
N	11.77	12.50	—	—	12.42	—

Ich habe nun zum Vergleich das Methenyldiorthotolyldiamin aus $P Cl_3$ und toluidinhaltigem Formotoluid dargestellt. Die Reaction lieferte keine sehr günstige Ausbeute und nur dann habe ich aus den entstehenden salzsauren Salzen eine krystallinische Base abscheiden können, wenn nach Beendigung der Einwirkung das Produkt direct in Wasser gelöst und nicht, wie sonst üblich, vorher einige Zeit erhitzt wurde. Die Base wurde dann mehrfach aus Alkohol und Toluol umkrystallisirt und so in glänzenden Prismen erhalten, durchaus ähnlich denen, wie sie der beim Erhitzen des Formotoluids entstandene Körper zeigt. Den Schmelzpunkt fand ich hier zu 150° , während ich früher 153° für das andere Präparat angegeben hatte. Doch lege ich auf diese geringe Differenz keinen Werth, da ich auch bei dem letztern sehr häufig den Schmelzpunkt 150° beobachtet hatte und dieser sich erst nach sehr häufig wiederholtem Umkrystallisiren aus Toluol auf 153° erhöhte.

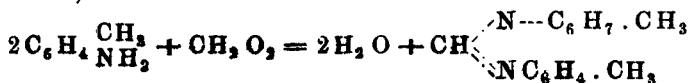
Die Analyse des mittelst $P Cl_3$ gewonnenen Methenylditolyldiamin ergab 80.26 pCt. C und 7.51 pCt. H, was mit der Formel (C: 80.35 und H: 7.15) genügend übereinstimmt.

Die Identität dieses Körpers mit dem früher beschriebenen ergibt sich ferner daraus, dass beide in verdünnter Salzsäure erst beim Erhitzen sich lösen und dass die daraus gewonnenen Platindoppelsalze bei mikroskopischer Betrachtung dieselbe Krystallform zeigen (Pt gef. 22.59 pCt., ber. 22.95 pCt. Pt) und schliesslich noch dadurch, dass auch der aus $P Cl_3$ und Formotoluid entstehende Körper sich in derselben Weise gegen Brom verhält, wie es für das andere Präparat oben beschrieben wurde.

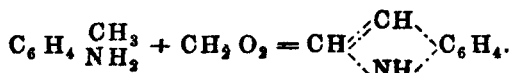
Ich habe geglaubt, die Identität der beiden auf verschiedenem Weg gewonnenen Substanzen sorgfältiger als vielleicht Manchem nothwendig erscheint, begründen zu sollen. Die Entstehung von CO_2 , welche ich stets beim Erhitzen von Formotoluid beobachtet habe, hat mich zunächst verhindert, die Identität beider Körper für wahrscheinlich zu halten.

Beiläufig will ich hier erwähnen, dass ich aus Orthotoluidin, Eisessig und PCl_3 auch das Aethenyldiorthotoluidiamin gewonnen habe. Dieses krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, schmilzt bei $140^{\circ}.5$, gab bei der Analyse 81.2 pCt. C und 8.1 pCt. H, während die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2$ 80.7 C und 7.6 H verlangt.

Schliesslich möchte ich hier noch auf die Beziehungen des Methenylditoluidamins zu Indol hinweisen. Während ersteres nämlich sich ableitet von 2 Molekülen Toluidin und 1 Molekül Ameisensäure durch Austritt von 2 Mol. Wasser, d. h. als ein äusseres Condensationsprodukt betrachtet werden kann, ist das letztere vielleicht als aus 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Ameisensäure durch Verlust von 2 Mol. H_2O entstehend, aufzufassen. Man hat



Und



Nachdem sich vorläufig die Hoffnung nicht realisirt hat, Indol aus Formotoluid zu gewinnen, will ich jetzt versuchen, ob nicht der dem Formotoluid isomere die Formylgruppe in Kohlenstoffbindung enthaltende Orthoamido- α -toluylsäurealdehyd zu dem Indol führt.

327. Adolf Baeyer u. Heinrich Caro: Ueber die Synthese des Indols aus Abkömmlingen des Anilins.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 2. Juli.)

In einer früheren Mittheilung haben wir angekündigt, dass beim Durchleiten von Aethyl-anilindämpfen durch ein glühendes Rohr Indol entsteht. Weitere Versuche haben nun gezeigt, dass auch andere ähnliche Abkömmlinge des Anilins Indol liefern und zwar in sehr verschiedenen Mengen:

Monoäthylanilin . . .	Spuren,
Diäthylanilin . . .	} etwas bessere Ausbeute,
Methyläthylanilin . . .	
Acetyläthylanilin . . .	
Dimethylorthotoluidin .	ziemlich gute Ausbeute,
Diäthylorthotoluidin .	reichliche Ausbeute
Diäthylparatoluidin	liefert dagegen gar kein Indol.