

398. A. Junghahn und Arnold Reissert:
Ueber die Einwirkung des *p*-Toluidins auf Dibrombernsteinsäure
sowie über einige Abkömmlinge der Dianilidobernsteinsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

[Vorgetragen in der Sitzung von Arnold Reissert.]

Um die Reaction zwischen Anilin und Dibrombernsteinsäure auch auf andere aromatische Amine auszudehnen, haben wir zunächst das Methylanilin, sowie das *o*-Toluidin mit der wässrigen Lösung der genannten Säure gekocht, ohne jedoch zu fassbaren Verbindungen zu gelangen; bessere Resultate wurden beim *p*-Toluidin erhalten.

Einwirkung von p-Toluidin auf Dibrombernsteinsäure.

20.7 g Dibrombernsteinsäure werden in 207 g Wasser gelöst, der heissen Lösung 48.3 g *p*-Toluidin zugesetzt und am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Bildung eines schweren gelben Pulvers. Man lässt erkalten, saugt ab und kocht das Filtrat nochmals 1—2 Stunden. Der gebildete Niederschlag wird mit der ersten Portion vereinigt.

Das entstandene Reactionsproduct stellt ein Gemenge dar, welches bei Anwendung von Anilin erhaltenen sehr ähnlich ist. Beim Uebergiessen mit Alkalien entwickelt es reichliche Mengen von *p*-Toluidin, während ein Theil in Lösung geht. Ausser dem *p*-Toluidin erhält man einen intensiv gelbgefärbten unlöslichen Antheil, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen, bei langsamem Abkühlen des Lösungsmittels in längeren Nadeln vom Schmelzpunkt 228° erhalten wird. Der Körper entspricht in seiner Zusammensetzung vollständig der aus Anilin entstehenden Substanz vom Schmelzpunkt 231°, der er auch im äusseren Aussehen und in seinen Eigenschaften vollkommen gleicht. Wir bezeichnen den Körper analog der entsprechenden Anilinverbindung als

Di-*p*-tolilsuccin, C₁₈H₁₆N₂O₂.

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₆N₂O₂:

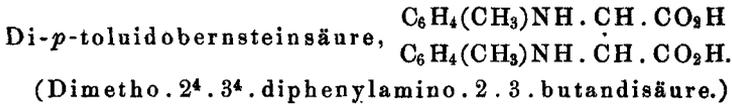
Procenle: C 73.97, H 5.48, N 9.59.

Gef. » » 73.55, 74.26, » 5.73, 5.68, » 10.10, 10.00.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroin, etwas löslicher in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Das der Anhydrodianilidobernsteinsäure entsprechende Product konnte hier nicht rein dargestellt werden, da die zu erwartende Säure sehr leicht in die unten beschriebene Ditoluidobernsteinsäure überzugehen scheint. Es wurden daher auch nach sehr vorsichtiger Behandlung mit Ammoniak in der Kälte stets Analysenzahlen erhalten.

welche zwischen den für diese zwei Säuren berechneten lagen. Umkrystallisiren aus Wasser führte wegen der Schwerlöslichkeit des Productes nicht zum Ziel.



Wenn man das beim Kochen von Dibrombernsteinsäure und *p*-Toluidin erhaltene Gemenge genau in derselben Weise behandelt wie bei dem Anilinderivate angegeben, so lässt sich aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure eine geringe, stark verunreinigte Fällung erhalten, in welcher wahrscheinlich die *p*-Toluidoacrylsäure vorliegt; hierfür spricht auch die beobachtete Kohlensäureentwicklung, welche bei der Darstellung des ursprünglichen Reaktionsgemenges auftritt. Aus diesem Niederschlag liess sich jedoch seiner geringen Menge wegen keine reine Substanz isoliren. Es wurde daher auf die Darstellung dieser Verbindung verzichtet und lediglich die Gewinnung von Ditoluidobernsteinsäure erstrebt. Hierzu verfährt man am einfachsten folgendermaassen:

Das Reaktionsgemenge wird mit wenig heisser 6 procentiger Natronlauge übergossen und durch die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet, so lange noch Toluidin übergeht, nach dem Erkalten filtrirt und die wieder erhitzte Flüssigkeit mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens Alkohol versetzt. Das ditoluidobernsteinsäure Natron krystallisirt alsdann in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie in langen weissen Nadeln aus.

Die freie Säure gewinnt man durch Uebersättigen der verdünnten wässrigen Natronsalzlösung mit Salzsäure. Es tritt zunächst eine amorphe Fällung auf, welche sich in überschüssiger Säure auflöst, um dann allmählich krystallinisch sich wieder auszuscheiden. Der Rest fällt beim Erwärmen der salzsauren Lösung aus. Diese Säure verhält sich also hierin wie auch in ihren sonstigen Eigenschaften dem Anilinderivat ganz analog. Beim Trocknen bei 100° färbt sie sich schwach gelblich, aus verdünntem Alkohol lässt sie sich umkrystallisiren, doch tritt dabei leicht Verfärbung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 200°, ist jedoch nicht ganz constant. In Wasser, Benzol und Ligroin ist sie fast unlöslich, löslicher in Aether und Chloroform, leicht löslich in Methyl-, Aethylalkohol und Eisessig. Die trockne Säure löst sich nicht mehr in kalten verdünnten Mineralsäuren.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C	65.85,	H	6.10,	N	8.54.
Gef. »	» 65.55, 65.52,	»	6.42, 6.33,	»	8.72.

Natriumsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, bildet lange, haarfeine, strahlenförmig gruppirte Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Na 12.37.
 Gef. » » 12.24, 12.14.

Calciumsalz, $C_{18}H_{18}N_2O_4Ca$, weisser, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, erhalten durch Versetzen der Natronsalzlösung mit Chlorcalciumlösung.

Analyse: Ber. Procente: Ca 10.93.
 Gef. » » 11.12.

Kupfersalz, $C_{18}H_{18}N_2O_4Cu$, flockiger, grasgrüner Niederschlag, der sich beim Trocknen bei 100° schon zersetzt. Die vacuumtrockne Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cu 16.28.
 Gef. » » 16.04.

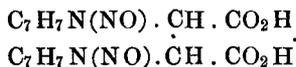
Baryumsalz, weisser, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Ferrisalz, röthlichbrauner, schleimiger Niederschlag. Ferrosalz, braune Fällung. Quecksilberoxydsalz, weiss, flockig. Zinksalz ebenso. Mangansalz, weisser Niederschlag. Kobaltsalz, rosaroth. Nickelsalz, grün. Bleisalz, gelbliche Flocken. Silbersalz, weisse Flocken, die sich bald roth bis schwarz färben.

Di-*p*-toluidobernsteinsäureäthylester.

Der Ester wurde dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure, Abdampfen des Alkohols, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol. Die Substanz bildet weisse Nadeln vom Schmp. 169° , ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroin, kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, heissem Eisessig und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}N_2O_4$.
 Procente: C 68.75, H 7.29, N 7.29.
 Gef. » » 68.49, » 7.33, » 7.68.

Dinitrosodi-*p*-toluidobernsteinsäure,



Die Säure wurde ganz in derselben Weise dargestellt wie die entsprechende Anilidoverbindung. Man reinigt sie durch Auflösen in Natriumcarbonat, Fällen der filtrirten und mit Aether extrahirten Lösung mit Salzsäure und Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Die Säure bildet kleine Nadelchen vom Schmp. 125° , ist unlöslich in Wasser und Ligroin, etwas löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aether, Alkohol und Eisessig. Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_4O_6$.
 Ber. Procente: C 55.96, H 4.66, N 14.51,
 Gef. » » 56.33, 55.94, » 4.62, 4.83, » 14.37, 14.18.

Dehydroproduct der Diaceti-di-*p*-toluidobernsteinsäure,
 $C_{22}H_{20}N_2O_4$.

Erhitzt man Ditolidobernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden und gießt dann in Wasser, so entsteht ein Product, welches durch Auskochen mit Alkohol rein weiss erhalten wird. Der gleiche Körper lässt sich vortheilhafter aus dem Natronsalz der Säure auf folgende Weise gewinnen. 10 g des Salzes werden mit 30 g Essigsäureanhydrid etwa 3 Minuten lang gekocht, die Lösung in Wasser gegossen, der Niederschlag filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 7.5 g. Aus heissem Eisessig krystallisirt die Verbindung in sehr kleinen säulenförmigen Kryställchen, welche bei 215° sich zu schwärzen beginnen und sich bei 222° völlig zersetzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Aceton, leichter in Chloroform, Alkohol und Eisessig. Er besitzt keine sauren Eigenschaften. In seiner Zusammensetzung unterscheidet er sich von der Diaceti-di-*p*-toluidobernsteinsäure durch ein Minus von 2 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_4$.

Procente: C 70.21, H 5.32, N 7.45.

Gef. » » 70.13, » 5.53, » 7.68, 7.66.

In welcher Weise hier der Austritt der 2 Mol. Wasser stattgefunden hat, konnte nicht ermittelt werden.

Da die Formel der Verbindung einem Diacetylderivat des Di-*p*-tolilsuccins entspricht, so wurde versucht, durch Acetyliren des letztgenannten Körpers zu derselben Substanz zu gelangen. Dieser Versuch ergab jedoch ein negatives Resultat.

Di-*p*-acettoluidobernsteinsäure, $C_{22}H_{24}N_2O_6 + H_2O$.

Erhitzt man das soeben beschriebene Acetylproduct mit 10proc. Natronlauge bis zum Sieden, so geht es in Lösung. Man unterbricht das Kochen alsdann sofort und lässt erkalten. Es scheidet sich alsbald eine geringe Menge eines schön krystallisirten Körpers aus, welcher sich bei näherer Untersuchung als Acet-*p*-toluid vom Schmelzpunkt 147° erwies. Bei der Spaltung mit Alkali entstand daraus Toluidin. Kocht man das Acetylderivat länger mit Natronlauge, so krystallisirt freies Toluidin aus, doch bleibt die Menge desselben stets eine geringe und ist seine Entstehung wohl nur einer Nebenreaction zuzuschreiben. Das Hauptproduct bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und kann aus derselben nach dem Abfiltriren des Toluidins durch Salzsäure ausgefällt werden. Der entstandene Niederschlag ist anfangs flockig, wird aber bald krystallinisch.

Durch Umkrystallisiren aus mit etwas Wasser versetztem Methylnalkohol erhält man die neue Substanz in säulenförmigen, kleinen, schwach gelblichen Kryställchen, die nach dem Trocknen bei 100°

rein weiss sind. Beim Erhitzen färben sie sich bei 170° gelb, dann schwarz und zersetzen sich bei 204°. Sie lösen sich nicht in Ligroin und kaltem Wasser, leichter in Chloroform, Methylalkohol, Benzol, Aether und heissem Wasser, am leichtesten in Aethylalkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_7$.

Proc.: C 61.40, H 6.05, N 6.51.

Gef. » » 61.31, 61.43, 61.78, » 5.86, 6.16, 6.37, » 6.66.

Die Analysenzahlen stimmen demnach auf eine Diacetylditoluidobernsteinsäure + 1 Mol. Wasser. Eine directe Bestimmung dieses Wassermoleküls erwies sich als nicht ausführbar, da die Säure beim Erhitzen auf 100° noch fast nichts an Gewicht verlor, wenige Grade darüber aber bereits eine geringe Zersetzung eintrat. Es wurden daher zur Entscheidung der Frage, ob hier Krystallwasser oder Constitutionswasser anzunehmen sei, einige Salze der Säure untersucht.

Calciumsalz, $C_{22}H_{22}N_2O_4Ca + H_2O$, wurde gewonnen durch Auflösen der Säure in verdünntem Ammoniak, Eindampfen der Lösung, bis dieselbe neutral reagirte, und Füllen mit Calciumchloridlösung. Kleine rhombische Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Ca 8.55.

Gef. » » 8.48.

Das wasserfreie Salz würde 8.89 pCt. Calcium verlangen.

Baryumsalz, $C_{22}H_{22}N_2O_4Ba + H_2O$, ebenso wie das Calciumsalz gewonnen, bildet einen weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlag.

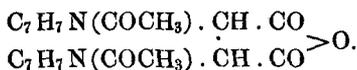
Analyse: Ber. Procente: Ba 24.24.

Gef. » » 23.84.

Das wasserfreie Salz würde 25.04 pCt. Baryum verlangen.

Die beschriebenen Salze zeigen also ebenso wie die freie Säure die Tendenz, ein Molekül Wasser zu fixiren. Dass dieses Wassermolekül dennoch als Krystallisationswasser aufzufassen ist, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Säure durch Einwirkung wasserentziehender Mittel leicht in ein von der oben beschriebenen Anhydroverbindung durchaus verschiedenes normales Säureanhydrid übergeführt wird, das sich von der wasserfreien Säure durch einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet.

Di-*p*-acettoluidobernsteinsäureanhydrid,



2 g der Säure werden mit 10—15 g Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang gekocht; die Säure geht für einen Augenblick in Lösung, gleich darauf aber scheiden sich schwach gelb gefärbte mikroskopische Kryställchen aus. Man giesst in Wasser, wäscht den Nieder-

schlag mit Wasser und dann mit Alkohol. Nach dem Trocknen bei 100° ist der Körper rein weiss. Aus 2 g Säure werden 1.6 g des Productes erhalten (Theorie ca. 1.8 g). Die Krystalle schmelzen bei 232° unter Gasentwicklung, nachdem schon vorher Schwärzung eingetreten ist. Der Schmelzpunkt ist indessen sehr abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Beim Reiben wird die Verbindung stark elektrisch, sie löst sich nicht in Wasser, schwer in heissem Alkohol, leichter in Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}N_2O_5$.

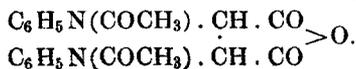
Procente: C 67.01, H 5.58, N 7.11,

Gef. » » 66.77, 66.62, » 5.57, 5.77, » 7.28, 7.24.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man die Säure in Phosphoroxchlorid löst und mit der berechneten Menge Phosphor-pentachlorid am Rückflusskühler einige Minuten erhitzt. Ferner bildet sie sich an Stelle des zu erwartenden Esters beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure.

Um die analogen Producte in der Anilinreihe zu erhalten, wurde auch die Dianilidobornsteinsäure von uns der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unterworfen, doch waren die Resultate hier etwas andere als in der Toluidinreihe.

Diacetanilidobornsteinsäureanhydrid,



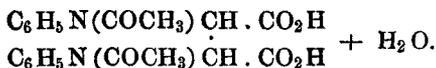
Werden 5 g dianilidobornsteinsaures Natron mit 20—30 g Essigsäureanhydrid auf etwa $50-60^{\circ}$ erwärmt und die Lösung darauf sofort in viel siedendes Wasser gegossen, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbter krystallinischer Körper aus. Die Menge desselben betrug 3.3 g. Wird die Lösung in Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzt, so ist die Ausbeute eine schlechtere. Zur Reinigung wird die Verbindung in Benzol gelöst und in der Wärme mit Ligroin überschichtet. Man erhält alsdann weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 192° . Der Körper ist in Wasser und Ligroin unlöslich, leichter löslich in heissem Benzol und Alkohol, leicht in Eisessig. Die Analyse zeigte, dass hier nicht, wie in der Toluidinreihe, das Product vorliegt, welches um 2 Mol. Wasser ärmer ist als die Diacetylsäure, sondern dass sich das normale Anhydrid dieser Säure gebildet hat, welches dort nur aus der Diacetylsäure selbst erhalten werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_5$.

Procente: C 65.57, H 4.92, N 7.65.

Gef. » » 65.64, 65.79, » 5.08, 5.07, » 7.66.

Diacetanilidobernsteinsäure,



Erhitzt man 2 g des Anhydrids mit etwa 30 ccm einer 5 procentigen Natronlauge bis zum beginnenden Sieden, so geht der grösste Theil der Substanz in Lösung. Man filtrirt und versetzt mit Salzsäure, wobei der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Aus der salzsauren Lösung krystallisirt beim Stehen etwa 0.9 bis 1 g Säure aus. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rein weissen, säulenförmigen Kryställchen, welche nach vorheriger Dunkelfärbung bei 172—173° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, wenig löslich in Methylalkohol, leicht in Aethylalkohol und Eisessig. Die Analyse zeigt, dass auch hier, wie bei der entsprechenden Toluidinverbindung ein Molekül Wasser fest gebunden wird, dessen directe Bestimmung wiederum nicht ausführbar war.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$.

Procente: C 59.70, H 5.47, N 6.97.

Gef. » » 59.59, » 5.83, » 6.97.

Natriumsalz, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz wurde erhalten durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Zusatz von 10 procentiger Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Es krystallisirt in schönen weissen Blättchen aus. Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen vollständig austreiben.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Na}_2$.

Procente: $6\text{H}_2\text{O}$ 20.15.

Gef. » » 20.50.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}_2$.

Procente: Na 10.75.

Gef. » » 10.77.

Silbersalz, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ag}_2$, aus dem Natriumsalz mit Silbernitrat erhalten, stellt einen flockigen, weissen, bei 100° beständigen Niederschlag dar.

Analyse: Ber. Procente: Ag 36.14.

Gef. » » 36.14.

Calciumsalz, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, gleichfalls aus dem Natriumsalz dargestellt, krystallisirt in schönen weissen, rhomboedrischen Kryställchen.

Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen auf 100—120° nur zur Hälfte austreiben.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ca}$.

Procente: H_2O 3.93.

Gef. » » 4.96.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_7Ca$.

Procente: Ca 9.09.

Gef. • • 9.11.

Das wasserfreie Salz würde 9.48 pCt. Calcium verlangen.

In diesem Falle ist es also gelungen, einige wasserfreie Salze der Diacetylsäure darzustellen, ein weiterer Beweis dafür, dass wir es in den beiden acetylirten Säuren mit sehr fest gebundenem Krystallwasser zu thun haben.

Die Bildung einer Substanz, welche 2 Moleküle Wasser weniger enthält als die Diacetyloluidobersteinsäure, legt den Gedanken nahe, dass hier vielleicht die Acetylirung nicht an den Imidogruppen stattgefunden habe. Die Abspaltung von Acetyloluid aus dem Körper beweist jedoch, dass mindestens ein Toluidinrest eine Acetylgruppe aufgenommen hat.

Versuche zur Darstellung von Benzoylderivaten der Dianilido- und Ditoluidobersteinsäure, sowie zur Gewinnung von Condensationsproducten der letzteren mit Benzaldehyd und Benzil ergaben ein negatives Resultat.

339. Mejer Wildermann: Die nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

[1. Abhandlung.]

Ich stelle mir zur Aufgabe, den Beweis zu führen, dass die nichtelektrolytische Dissociation ebenso überall die Vorgänge in den Lösungen beherrscht, wie die elektrolytische, dass diese beiden vereint eigentlich ein einziges Ganze bilden, die physikalisch-chemischen Erscheinungen in ihrer grossen Complicirtheit und Vielseitigkeit, und in viel weiteren Grenzen als bisher, mit grosser Einfachheit und Klarheit sicherstellen. Es sollen nach einander die elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunkte, Siedepunkte, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, chemische Reactionsgeschwindigkeit, Polarisation und einige weitere den Lösungen zukommende additive Eigenschaften u. s. w. einer näheren Betrachtung unterzogen werden und der Beweis für die nichtelektrolytische Dissociation in allen Gebieten der physikalischen Chemie, wo wir nur bis jetzt mit der elektrolytischen Dissociation, mit den Gasgesetzen zu thun haben, geführt werden.