

pers zeigte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Chloroform stieg der Schmelzpunkt auf 162°.

Ich reducirte das reine Nitrodimethylanilin von Weber mit Zinn und Salzsäure, goss vom überschüssigen Zinn ab, versetzte mit Natronlauge, schüttelte die Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus, trocknete das schwach gelb gefärbte, ätherische Extract mit Chlorcalcium und erhielt so beim Abdestilliren des Aethers ein gelb gefärbtes Oel. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen. Nachdem die letzten Antheile des Aethers verjagt waren, stieg das Thermometer rasch auf 255°, es ging das ganze Produkt vom ersten bis letzten Tropfen bei 257° über. Ein kleiner Krystall von Dimethylparaphenylendiamin, aus Nitrosodimethylanilin erhalten, in das gelbe Destillat gebracht, fing sofort zu wachsen an, nach einer Minute war fast das Ganze krystallinisch erstarrt und schmolz bei 38—39°. Später erstarrte das Destillat von selbst in der Kühlröhre und zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung der Base ergab mit Oxydationsmitteln die auch schon von Weber beobachteten, für das Dimethylparaphenylendiamin charakteristischen Farbentöne. Es ist demnach an der Identität dieser beiden Nitrodimethylaniline nicht zu zweifeln. Das Nitrodimethylanilin schmilzt bei 162° und bildet keine salzartigen Verbindungen.

Zur Darstellung des Dimethylparaphenylendiamins eignet sich das Nitrosoderivat am besten, hingegen ist zur Gewinnung des Nitroproductes directes Nitriren nach Weber vorzuziehen.

140. R. Sendtner: Ueber die Einwirkung von Oxalsäureäthyläther auf Dimethylparaphenylendiamin.

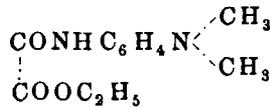
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erwärmt man gleiche Moleküle von trockenem Oxaläther mit reinem, nach Wursters Angaben dargestellten Dimethylparaphenylendiamin, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Die Reaction wird beendet, indem man das Gemisch bis nahe zum Sieden erhitzt, wo die Einwirkung lebhafter wird und sich ohne weitere Wärmezufuhr vollzieht. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem harten Krystallkuchen. Da es sich als vortheilhaft erwies, mit etwas überschüssigem Oxaläther zu arbeiten, so besteht die Reactionsmasse aus unangegriffenem Oxaläther und dem Aether der Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure neben zugleich entstandenem Diparaamidodimethylphenyloxamid. Zerkleinert man den Krystallkuchen und behandelt mit Aether, so wird aller Oxaläther entfernt. Durch warmen Alkohol lässt sich der Oxaminsäureäther von dem Anilid, welches als gelber

pulverförmiger Körper ungelöst zurückbleibt, trennen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol werden die beiden Verbindungen mit Leichtigkeit in reinem Zustande erhalten.

Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäthyläther.

Der Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäthyläther ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol; etwas leichter in kochendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. Aus letzterem wird derselbe in schwefelgelben Blättchen oder kurzen dicken Nadeln, die bei 117° schmelzen, erhalten. Die Analyse ergab die von der Formel



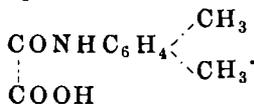
verlangten Werthe:

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	61.01	60.71
H	6.77	7.09
N	11.86	11.84.

Der Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäther ist basischer Natur; er löst sich mit Leichtigkeit in Salzsäure und Schwefelsäure und bildet damit krystallisirende, in Wasser sehr leicht lösliche Salze.

Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure.

Alkoholische Kalilauge verseift den Aether der Säure ohne Schwierigkeit. Schon während des Kochens der alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler krystallisirt das Kalisalz der Oxaminsäure in Gestalt glänzender Blättchen aus. Das ausgeschiedene, in kaltem Alkohol unlösliche Kalisalz wurde abgeseugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und zur Gewinnung der freien Säure in das in Wasser schwer lösliche Barytsalz übergeführt, das Barytsalz genau mit Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Lösung der freien Säure auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen verdunstet. Beim Erkalten der Lösung über Schwefelsäure krystallisirt die Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure in grau gefärbten Nadeln aus. Die Säure kann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus der Mutterlauge krystallisirt auf Zusatz von Ligroin ein weiterer Theil in breiten Blättchen heraus. Die einmal umkrystallisirte Säure ergab:



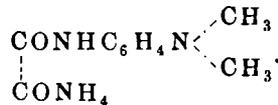
	Berechnet	Gefunden
	für $C_{10}O_3H_{13}N_2$	
C	57.69	575.0
H	5.76	7.00
N	13.46	13.30.

Die Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure ist leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung, sowie die Salze verändern sich an der Luft unter Dunkelfärbung. In kochendem Alkohol ist die Säure schwer löslich, in kaltem Alkohol und Ligroin kaum. Die einmal umkrystallisirte Säure schmilzt scharf bei 192° unter Gasentwicklung.

Monoparaamidodimethylphenyloxamid.

Alkoholisches Ammoniak führt den Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäther in Monoparaamidodimethylphenyloxamid über. Setzt man solches zu der warmen Lösung des Oxaminsäureäthers in Alkohol, so erstarrt das Gemisch beim Erkalten zu einem dicken Brei, der sich unter dem Mikroskop aus haarfeinen Nadeln bestehend erweist und sich nur mit Mühe filtriren lässt. Die breiige Masse wurde deshalb auf ein Tuch gebracht und ausgepresst. Beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser krystallisirt nach einiger Zeit noch etwas in büschelförmig vereinigten Nadelchen aus.

Der so erhaltene Körper ist rein.



	Berechnet	Gefunden
	für $C_{10}H_{13}O_2N_3$	
N	20.28	19.96.

Das Oxamid des Dimethylparaphenylendiamins ist in kochendem Alkohol schwer löslich, unlöslich in kaltem, auch in Aether; leichter löslich in kochendem Benzol. Aus Alkohol krystallisirt das Oxamid in eigenartigen, warzenförmigen Gebilden, aus Benzol undeutlich krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt bei $257-259^{\circ}$.

Die Salze sind in kaltem Wasser schwer, leicht in kochendem löslich. Die salzsauren und schwefelsauren Salze krystallisiren aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung in kleinen, gelb oder rosagefärbten Krystallen aus. Das schwefelsaure Salz ist, wie die Analyse zeigt, nach der Formel $2(C_{10}H_{13}O_2N_3), SO_4H_2$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
SO_4H_2	19.14	19.72.

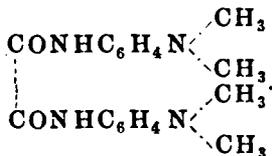
Die eben beschriebenen Derivate des Dimethylparaphenylendiamins sind bis auf die Salze der freien Oxaminsäure sehr beständig. Ihre Salzlösungen zeigen sämmtlich die für die freie Base charakteristischen Reactionen; besonders Brom, Chlorkalk und salpetrige Säure bringen

in solchen Lösungen die im Anfange prachtvolle carminrothe, aber bald sich verändernde Farbe hervor.

Mit der Untersuchung der oben beschriebenen Körper bin ich zur Zeit noch beschäftigt und hoffe bald in der Lage zu sein, hierüber weitere Mittheilungen machen zu können.

Diparaamidodimethylphenyloxamid.

Das Oxanilid entsteht in der Regel neben dem Aether der Oxaminsäure bei der Einwirkung des Oxaläthers auf das Dimethylparaphenyldiamin. Durch die Anwendung nur eines halben Moleküls Oxaläther entstand nicht das erwartete Produkt. Hingegen scheint längeres Erhitzen des Gemisches gleicher Moleküle Oxaläther und Base die Ausbeute an Oxanilid zu vermehren. Wie schon oben mitgetheilt, bleibt das in warmem Alkohol nur schwer lösliche Oxanilid als gelber, sandiger Körper zurück. Kochender Alkohol löst dasselbe in geringer Menge und lässt es beim Erkalten als mikrokristallinischer Niederschlag ausfallen; kochendes Benzol oder Chloroform eignet sich vortheilhaft zum Umkrystallisiren des Anilides. Aus letzteren Lösungsmitteln wird dasselbe in etwas dichteren, kleinen, gelben Nadelchen erhalten. Die Analyse führte zu der Formel des Diparaamidodimethylphenyloxamids.



	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	66.25	66.22
H	6.74	7.04
N	17.17	16.92.

Das Oxanilid bildet ein in Wasser unlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 270° noch nicht geschmolzen ist. Dasselbe ist eine zweisäurige Base. Die Salze derselben sind in Wasser leicht löslich.

141. A. Baur: Ueber den Sulfoharnstoff des Dimethylparaphenyldiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Prof. Baeyer mit der Untersuchung der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Dimethylparaphenyldiamin betraut, theile ich die bis jetzt erhaltenen Resultate in Kürze mit, da ich an der weitere Verfolgung dieses Themas verhindert bin.