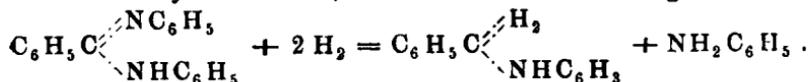


und krystallisirt aus verdünntem Alkohol auch nur undeutlich. Es schmilzt bei  $114\frac{1}{2}$ — $115^{\circ}$  und ist unzersetzt destillirbar; es giebt mit Chloroform und Kaliumhydroxyd Isonitril. Eine Stickstoffbestimmung verificirte die aus den Analysen der beschriebenen Verbindungen folgende Formel:  $C_{13}H_{14}N_2$ . Jene sind von dem entsprechenden, salzsauren Salz des ursprünglichen Amidins und dem Platinsalz desselben deutlich verschieden.

Somit ist nachgewiesen, dass Diamine durch Reduktion von Amidinen gebildet werden und ein Weg zur Gewinnung der oben genannten, unsymmetrischen Diamine vorgezeichnet. — Die Ausbeute an Benzylenmonophenyldiamin <sup>1)</sup> ist eine nicht unbeträchtliche, lässt jedoch wegen der nebenher entstehenden, anderen Basen (unter denen auch Anilin nachgewiesen werden konnte) zu wünschen übrig. Letztere wurden bisher nicht näher untersucht, da dies für den vorliegenden Zweck nur von untergeordnetem Interesse war. Das Auftreten von Ammoniak deutet auf weitere Reduktion zu Benzylanilin,  $C_6H_5---CH_2---NH---C_6H_5$ , das von Anilin auf Benzylaminbildung. Es durfte um so eher, wenigstens zur Zeit, die Untersuchung der secundär gebildeten Basen unterbleiben, da wir fanden, dass Benzenyldiphenylamidin bei der Reduktion reichliche Mengen von genanntem Benzylanilin liefert, offenbar nach der Gleichung:



Ueber letztere Reduktion beabsichtigt der Eine von uns (F. Sz.) später Näheres zu berichten.

Heidelberg, den 2. April 1880.

#### 244. Otto Mühlhäuser: Ueber Orthoanisidin.

(Eingegangen am 28. April 1880.)

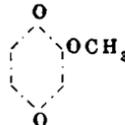
Da von den 3 theoretisch möglichen Trioxybenzolen nur 2 bekannt sind und auch über die Constitution dieser beiden bis jetzt noch keine sicheren Aufschlüsse erhalten sind, so unternahm ich die Darstellung eines Trioxybenzols, dessen Constitution durch seine Darstellungsweise gegeben ist.

Der leitende Gedanke war der folgende: Gelingt es, das Orthoanisidin nach der schönen Methode von Nietzki zu oxydiren, so muss ein methoxyirtes Chinon von bekannter Structur gebildet werden:

<sup>1)</sup> Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit, dass salzsaures Benzylmonophenyldiamin neuerdings in hübschen Krystallen erhalten werden konnte und dass die freie Base aus Aether sich gut umkrystallisiren lässt.

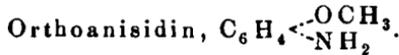


Orthoanisidin



Methoxychinon,

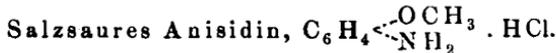
denn da bei dieser Reaction die Amidogruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt wird, das andere sich aber zu diesem in die Parastellung begiebt<sup>1)</sup>, so ist die Stellung der 3 substituierenden Gruppen O, OCH<sub>3</sub> und O gegeben. Das Hydroderivat eines solches Methoxychinons aber muss bei der Entmethylierung ein Trioxybenzol von der Structur 1:2:4 geben. Ich ging daher vom Orthoanisidin aus, einer Basis, die von Cahours zuerst dargestellt worden ist und die später von Brunk weiter untersucht wurde. Bei Durchsicht der Literatur fand ich nun, dass über diese Basis und ihre Abkömmlinge nur sehr wenig bekannt ist und ich unternahm deshalb zuerst eine Untersuchung des Orthoanisidins selbst, seiner Salze und einiger weiterer Abkömmlinge.



Dasselbe wurde aus Orthonitrophenol erhalten, indem dieses durch Erwärmen mit Jodmethyl und holzgeistigem Kali am Rückflusskühler in Orthonitroanisol, letzteres mittelst Schwefelammonium in Anisidin verwandelt wurde. Den corr. Siedepunkt des Orthonitroanisols fand ich bei 276.5<sup>o</sup>, den des Orthoanisidins bei 228<sup>o</sup>. Völlig identisch mit dieser Substanz erwies sich ein Orthoanisidin, das ich mir aus einem käuflichen Präparate durch fractionirte Destillation isolirte. Dieses Anisidin giebt mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine schön weinrothe Färbung.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	68.29 pCt.	68.66 pCt.
H	7.32 -	7.46 - .



Wird Anisidin mit concentrirter Salzsäure versetzt, so erhitzt sich die Masse stark und erstarrt dann vollständig zu einem violett gefärbten Krystallbrei. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein reines Salz erhalten. Das salzsaure Anisidin bildet farblose, büschelförmig gruppirte Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger lösen. Es ist, ähnlich dem salzsauren Anilin unzersetzt sublimirbar. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.25 pCt.	22.26 pCt.

<sup>1)</sup> Vgl. Fittig und Siepermann, Ann. Chem. Pharm. 180, 23.

Bromwasserstoffsaurer Anisidin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \cdot HBr$ .

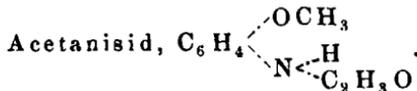
Dasselbe wird wie das salzsaure Salz in violetten Krystallen erhalten, die violette Färbung kann durch öfteres Umkrystallisiren nicht weggebracht werden, verschwindet aber beim Erwärmen auf  $100^\circ$ . Es bildet farblose Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich sind. Es ist unersetzt sublimirbar.

	Berechnet	Gefunden
Br	39.11 pCt.	39.09 pCt.

Saures schwefelsaures Anisidin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \cdot H_2SO_4$ ,

wird in verfilzten, farblosen Krystallen beim Zusammenbringen von Anisidin mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Beim Zusammenbringen der Agentien erhitzt sich die Masse sehr stark und erstarrt sofort. Zur Reinigung werden die Krystalle abgepresst und wiederholt aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Ein neutrales Sulfat habe ich bisher nicht erhalten.

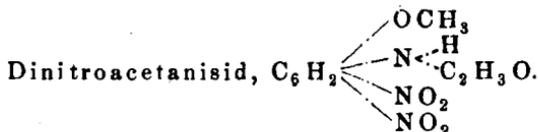
	Gefunden	Berechnet
$SO_4H_2$	44.57 pCt.	44.34 pCt.



2 Moleküle Anisidin werden mit 1 Molekül Essigsäureanhydrid versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und um die Reaktion zu beendigen, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das Ganze fractionirt; es ging dann bei  $303\text{--}305^\circ$  ein Oel über, das sogleich in prachtvollen Krystallen erstarrte. Dieselben waren noch etwas braun gefärbt und wurden zu weiterer Reinigung aus Eisessig und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung schied sich das Acetanisid in federartigen Gebilden aus.

Das Acetanisid bildet perlmutterglänzende, in Eisessig und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei  $79^\circ$  schmelzen und bei  $303\text{--}305^\circ$  sieden. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	8.49 pCt.	9.05 pCt.



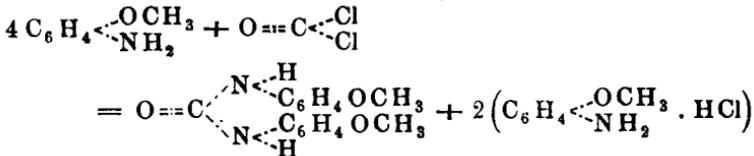
Dasselbe wurde durch Eintragen von pulverisirtem Acetanisid in rauchende Salpetersäure erhalten. Es fand hierbei eine lebhafte Re-

aktion statt, die durch Abkühlen gemässigt werden musste. Nach dem Erkalten wurde das Ganze in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein gelber Körper in Flocken ausschied, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Dinitroacetanid bildet schön gelbe Krystalle, die unter Bräunung bei 147° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>9</sub>	42.35 pCt.	42.46 pCt.
H <sub>9</sub>	3.53 -	3.79 -
N <sub>3</sub>	16.47 -	16.00 -

Dianisylharnstoff.

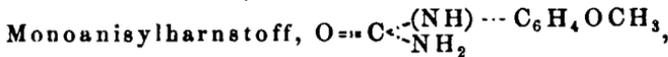
Um den Dianisylharnstoff zu bekommen, wurde das Anisidin in Benzol gelöst und in die Lösung Chlorkohlenoxyd, das ich aus Chloroform durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielt, eingeleitet. Es schieden sich sofort schöne, weisse Krystalle ab. Nach vollständiger Sättigung der Flüssigkeit wird der Process unterbrochen und das Reaktionsgemisch einige Zeit sich selbst überlassen. Der Kolbeninhalt wurde nun durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom Benzol befreit und der Rückstand, der gemäss der Reaction:



aus Dianisylharnstoff und salzsaurem Anisidin bestehen musste, mit wässriger Salzsäure gekocht. Das salzsaure Salz ging hierbei in Lösung, während sich der Harnstoff als braune Masse abschied. Nach mehrmaliger Behandlung mit Salzsäure wurde er in Alkohol gelöst und krystallisiren gelassen. Die Krystalle sind schwer farblos zu bekommen, es gelingt dies nur durch öfteres Abwaschen mit Alkohol.

Der so erhaltene Dianisylharnstoff schmilzt bei 174°, ist in Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich. Die Analyse ergab:

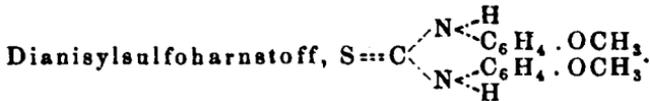
	Berechnet	Gefunden
C	66,17 pCt.	65,81 pCt.
H	5,88 -	6,22 -



wird ähnlich wie der Monophenylharnstoff erhalten. Um ihn darzustellen, wurde salzsaures Anisidin in Wasser gelöst und dann die äquivalente Menge cyansaures Kali zugesetzt. Es tritt sofort eine heftige Reaction ein, worauf sich der Harnstoff als braune, zähe Flüssigkeit abscheidet, die aber beim Auskochen mit Wasser bald erstarrt. Der Harnstoff wird nun aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so rein erhalten.

Er bildet farblose, in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 146.5° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.86 pCt.	16.56 pCt.



Er entsteht durch Einwirkung gleicher Moleküle Anisidin und alkoholischem Kali auf einen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff. Die Reaktion wird durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt, dann der Schwefelkohlenstoff abgedampft und die harzige Masse mit Salzsäure mehrere Male ausgekocht, wobei sie bald erstarrt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird der Dianisylsulfoharnstoff in blendend weissen Nadeln erhalten, die bei 134.5° schmelzen. In Wasser und kaltem Alkohol ist er schwer, in heissem Alkohol leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
S	12.40 pCt.	12.01 pCt.



Eine Lösung von salzsaurem Anisidin wird mit einer Rhodankaliumlösung versetzt und erwärmt. Es scheidet sich dann der Monosulfoharnstoff als schleimige Masse ab, die durch Abfiltriren und Auskochen mit wässriger Salzsäure vom anhängenden Anisidinsalz befreit wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Harnstoff rein erhalten. Er bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die bei 152° schmelzen. Die Analyse bestätigte obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
S	17.59 pCt.	17.86 pCt.

Durch

Oxydation des Anisidins

wurde, wie erwartet, ein Chinon erhalten. Die Oxydation wurde folgendermaassen ausgeführt: In ein Gemisch von

- 300 g Wasser,
- 80 - engl. Schwefelsäure und
- 14 - Anisidin

wurden nach dem Erkalten bei Vermeidung jeglicher Erwärmung 35 g fein gepulvertes Kaliumbichromat eingetragen. Die Flüssigkeit geht dann von roth in blau und endlich in schwarz über. Nachdem die

Oxydation beendet ist, wird die Masse einige Zeit sich selbst überlassen und dann mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält so dunkelgefärbte Kryställchen, die unter dem Mikroskope als gelbe Blättchen erscheinen. Dieselben wurden durch Behandlung mit Thierkohle in ätherischer Lösung etwas heller, ganz rein konnten sie aber nur durch Sublimation erhalten werden.

Der Körper hat einen stechenden, durchaus an den des gewöhnlichen Chinons erinnernden Geruch und sublimirt in gelben Nadeln, die bei  $138^{\circ}$  schmelzen.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers, durch den ich zu einem Trioxybenzol zu gelangen hoffe, möchte ich mir vorbehalten.

Zürich, Victor Meyer's Laboratorium, April 1880.

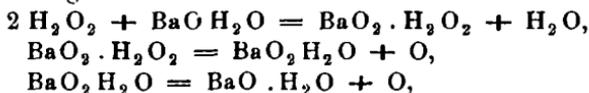
## Referate.

### Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Passivität des Eisens von L. Varenne (*Ann. chim. phys.* 1880, 251). Siehe *Berichte XII*, 2382.

Entgegnung auf die Mittheilung des Herrn J. Kessler: Ueber die angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure von W. Spring. (*Ann. Chem.* 201, 377).

Ueber die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Alkalien und über Derivate des Bariumsuperoxyds von Berthelot (*Bull. Soc. chim.* 33, 289—292). Die freiwillige Zersetzung der Hydrate des Bariumsuperoxydes (der Verf. hat ein neues Hydrat der Formel  $\text{BaO}_2 \cdot 10 \text{ aq.}$  aufgefunden) in Barythydrat und freien Sauerstoff lässt sich aus dem Umstande erklären, dass diese Umsetzungen stets von Wärmeentwicklung begleitet sind. Aehnlich verhält es sich mit der Instabilität des Wasserstoffsuperoxydes bei Gegenwart einer Spur Baryts oder einer anderen alkalischen Substanz. Die Zersetzung verläuft in folgenden Phasen:



die sämmtlich unter Wärmeentwicklung vor sich gehen und den Kreislauf und die unbegrenzte Wirksamkeit der alkalischen Substanz illustriren. (Vergl. Em. Schöne d. *Berichte XIII*, 623 u. 803). Gabriel.