

vom Schmelzpunkt 103° abgeschieden. Die Analyse ergab die von diesem Körper geforderten Werthe:

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$
C	29.84	30.00 pCt.
H	5.93	6.00 »

Als Methylendiäthylsulfon wurde der Körper dadurch weiter erkannt, dass er mit Bromwasser das bei 132° schmelzende, in Wasser unlösliche Dibromid, $\text{CBr}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, lieferte.

Die Bildung der Methylendisulfone auf dem geschilderten Wege beweist, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd ausser den früher verzeichneten Körpern auch das im reinen Zustande unbekanntes Methylene-mercaptan gebildet wird.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetaldehyd scheint im Wesentlichen ebenso wie beim Formaldehyd zu verlaufen; die Producte dieser Einwirkung sind gleichfalls immer Mercaptane, wie früher schon nachgewiesen wurde. Aus den Aldehyden der aromatischen Reihe können mit Schwefelwasserstoff zwar auch Mercaptane gebildet werden, allein hierbei treten alsbald Condensationen ein, durch welche in Alkalien unlösliche Producte gebildet werden. Ueber die Resultate dieser Versuche hoffe ich bald berichten zu können.

Freiburg i/B. Universitätslaboratorium.

291. A. Bistrzycki und F. Ulfers: Ueber Diacyl-*o*-Diamine.

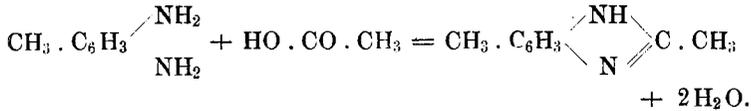
[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Als »Diacyldiamine« bezeichnen wir dem Vorschlage¹⁾ Liebermann's gemäss die Verbindungen, welche aus Diaminen beim Ersatz zweier Amidwasserstoffatome durch Säureradicale entstehen, z. B. das Diacetylphenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Solche Diacylverbindungen von Orthodiaminen waren bisher nur in ganz vereinzelten Fällen erhalten worden. Eine allgemeine Methode ihrer Darstellung war nicht bekannt. Lässt man auf *o*-Diamine starke organische Säuren einwirken, so entstehen bekanntlich nicht Diacyldiamine, sondern An-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3372, Anmerkung.

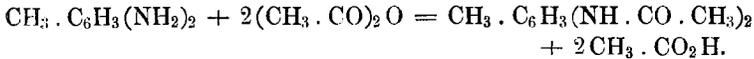
Hydrobasen, Amidine, z. B. aus *o*-Toluyldiamin und Eisessig Aethenyltoluylenamidin:



Erst in jüngster Zeit haben Hinsberg und Udránszky eine Reihe von Dibenzoylverbindungen beschrieben¹⁾, welche sie durch Behandlung von *o*-Diaminen mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge nach der schönen Methode²⁾ von Baumann erhielten. Allein dieses Verfahren ermöglicht nur die Darstellung von Dibenzoylderivaten, nicht auch von anderen Diacylverbindungen.

Ganz allgemein lassen sich diese nun erhalten nach einem Verfahren, welches der Eine von uns (B.) vor Kurzem bereits angedeutet³⁾ hat, nämlich durch Behandlung von *o*-Diaminen mit Säureanhydriden.

Lässt man mindestens 2 Moleküle Säureanhydrid auf 1 Molekül eines *o*-Diamins bei gewöhnlichem Drucke⁴⁾ wirken, so erhält man das zugehörige Diacyldiamin. Aus Essigsäureanhydrid und *o*-Toluyldiamin entsteht auf diese Weise Diacetyl-*o*-Toluyldiamin:



Aliphatische wie aromatische Anhydride wirken in gleicher Weise auf *o*-Diamine. Zur Untersuchung gelangten einerseits die Anhydride der Essig-, Propion-, Benzoë- und Zimmetsäure, andererseits *o*-Phenyl-, Toluyl-, Bromtoluyl-⁵⁾ und Naphtylendiamin.

Was die Ausführung der Reaction anbelangt, sei bemerkt, dass stets ein Ueberschuss des Anhydrids verwendet wurde: 3 oder 4 Mol. desselben auf 1 Mol. Diamin. Die flüssigen Anhydride wurden direct mit dem Diamin einige Minuten lang gekocht, während wir die festen Anhydride in siedender Benzollösung auf die Diamine wirken liessen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 252.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3218.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1046.

⁴⁾ Beim Kochen von *o*-Nitro-*o*-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichem Drucke gelangte Ladenburg (diese Berichte XVII, 150) zu dem Diacetylderivat, während Heim die entsprechende Anhydrobase (Nitroäthylphenylenamidin) erhielt, als er die beiden Agentien im Einschmelzrohr unter Druck, bei 190°, auf einander wirken liess (diese Berichte XXI, 2307).

⁵⁾ Das Diacetyl- und das Dibenzoylderivat des *m*-Brom-*m-p*-Toluyldiamins (diese Berichte XXIII, 1045) ist im Zusammenhange mit der vorliegenden Arbeit von A. Hartmann bereits dargestellt worden (diese Berichte XXIII, 1049).

So wurden dargestellt:

Diacetyl-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Krystallisirt aus Wasser in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln oder in dicken, flächenreichen Krystallen. Schmp. 185—186°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und schon in kaltem Eisessig; sehr wenig löslich in Aether, Benzol, Ligroin. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	62.00	62.20	62.50 pCt.
H	6.46	6.47	6.25 »

Dibenzoyl-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ ¹⁾. Kleine, dünne Prismen aus Eisessig. Schmilzt bei etwa 300° unter Zersetzung. In den üblichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich; ziemlich leicht löslich in siedendem Benzoësäureäthylester. Bei der Analyse wurde gefunden:

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	
C	75.62	—	75.95 pCt.
H	5.32	—	5.06 »
N	—	9.01	8.86 »

Diacetyl-*o*-Toluyldiamin, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ ^{1 3.4}, krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Prismen, die bei 210° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie die der entsprechenden Phenylenverbindung. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	64.11	63.84	—	64.08 pCt.
H	6.97	7.17	—	6.80 »
N	—	—	14.13	13.59 »

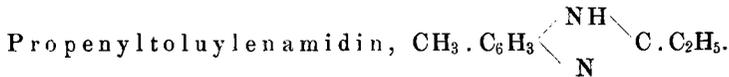
Bei gewöhnlichem Drucke destillirt, geht das Diacetyl-*o*-Toluyldiamin unter Abspaltung von Essigsäure in Aethenyltoluylenamidin über.

Dipropionyl-*o*-Toluyldiamin, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_2H_5)_2$ ^{1 3.4}, wurde aus Wasser (Analyse I) in langen, flachen Nadeln erhalten. Schmp. 133°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich, nur in Aether wenig, in Ligroin fast gar nicht löslich. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_2$
	I.	II.	
C	66.39	66.27	66.67 pCt.
H	7.89	8.10	7.69 »

¹⁾ Hinsberg und Udránszky a. a. O.

Um die Beständigkeit der Verbindung zu prüfen, wurde dieselbe unter einem Drucke von 84 mm destillirt. Das Thermometer stieg dabei, ohne einen constanten Siedepunkt anzuzeigen, allmählich bis auf 275°. Das halb feste Destillat wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und erwies sich als zum grösseren Theile aus unveränderter Dipropionylverbindung (Analyse II) bestehend. Aus der mit Ammoniak versetzten, alkoholischen Mutterlauge schied sich ein weisser Niederschlag ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse und sein Verhalten gegen verdünnte Säuren, in denen er leicht löslich ist, liess ihn erkennen als



Eigenthümlich verästelte Nadeln vom Schmp. 166°. In siedendem Wasser ziemlich schwer löslich, in Ligroin nahezu unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich. Bei der Analyse ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$
C	74.55	75.00 pCt.
H	7.79	7.50 »

Dibenzoyl-*o*-Toluylendiamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, ist schon von Hübner¹⁾ und von Hinsberg und Udránszky (l. c.) erhalten worden. Wir fanden den Schmelzpunkt wie die Letzgenannten bei 263—264°.

Dicinnamyl-*o*-Toluylendiamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_7)_2$. Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche Zimmtsäureanhydrid erhielten wir leicht und rasch nach der Vorschrift²⁾ von Liebermann aus Zimmtsäure und Essigsäureanhydrid. Das Dicinnamylderivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, schmilzt bei 205—206° nach vorherigem Erweichen, ist in Wasser, Aether und Ligroin fast unlöslich, sonst leicht löslich. Analysenergebniss:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$
C	78.20	78.53 pCt.
H	6.11	5.76 »

Diacetyl-*o*-Naphtylendiamin, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$, erhielt Lawson³⁾ durch Kochen von salzsaurem *o*-Naphtylendiamin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Wir stellten es aus der freien Base und dem Anhydrid dar und fanden die Angaben Lawson's bestätigt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 314.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3373.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 801.

Dipropionyl-*o*-Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH.CO.C_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen. Schmp. 191—192°. In Aether und Ligroin so gut wie unlöslich, in den sonstigen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht löslich. Die Analyse lieferte folgende Zahl:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6N_2O_2$.
N	10.64	10.37 pCt.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

292. T. Sandmeyer: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Aus der im Heft 10 dieser Berichte erschienenen Abhandlung von Georg Tobias¹⁾ ersehe ich leider von neuem wieder, wie ein in meiner Publikation²⁾: »Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor etc.« vorhandener Druckfehler fortwährend zu Missverständnissen Veranlassung giebt. Bei der Vorschrift zur Darstellung des Diazobenzolchlorides fehlt nämlich das Wort »Wasser«, wodurch die Meinung erweckt wird, als ob ich das Anilin in concentrirt salzsaurer Lösung diazotirt hätte. Der betreffende, übrigens früher schon einmal in einem Druckfehlerverzeichnis corrigirte Passus sollte also lauten: »Diese letztere (die Diazobenzolchloridlösung) wurde bereitet durch Lösen von 30 g Anilin in 67 g, mit 200 g Wasser verdünnter Salzsäure (spec. Gewicht 1.17) und allmählichen Zusatz von 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 g Wasser, unter Kühlung«.

Die verwendete Salzsäuremenge ist folglich nicht grösser, als um eine fast neutrale Diazobenzolchloridlösung zu liefern und erreicht erst mit der zur Lösung des Kupferchlorürs nöthigen Salzsäure das Quantum von 146 g.

In der gleichen Täuschung war nun jedenfalls auch L. Gattermann befangen, der bei seinen »Untersuchungen über Diazoverbindungen«³⁾ zur Ueberführung von Anilin in Chlorbenzol im Vergleich zu meiner Vorschrift an Salzsäure gerade die doppelte, an Kupfer die dreifache Menge brauchte, um trotzdem eine geringere Ausbeute zu erzielen. Die zwei einzigen Fälle, wo letztere, allerdings auch mit

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1628.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1633.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1218.