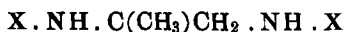


488. Ch. Trapezonzjanz: Ueber Derivate des Propylen- und Pseudobutylendiamins.

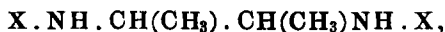
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 3. November.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff ausgeführt habe, sind angestellt worden, um zur Beantwortung zweier Fragen Material zu erhalten.

Erstens handelte es sich darum, Verbindungen darzustellen, welche in einer offenen Kette zwei sogenannte »asymmetrische« Stickstoffatome und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Um hierbei auf die möglicherweise sich darbietenden Isomeriefälle Rücksicht nehmen zu können, war es nothwendig, gut krystallisirbare Derivate auszuwählen. Da sich nun die der zuerst geschilderten Bedingung entsprechenden secundären Basen:



im Gegensatz zu den von Aethylen derivirenden nicht im krystallinen Zustand erhalten liessen, war ich genöthigt, die Acidoxylproducte derselben darzustellen. Hierbei begegnete ich keinen besonderen Schwierigkeiten. Isomeriefälle sind in dieser Gruppe nicht beobachtet worden, ebensowenig bei den Derivaten des Pseudobutylens,



in denen ja schon die Anwesenheit zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome zur Bildung geometrisch-isomerer Modificationen hätte Veranlassung geben können.

Die zweite Frage war die: inwieweit ist der Einfluss der Methylgruppe des Propylens bei der Bildung von fünf- resp. sechsgliedrigen Ringen zu verfolgen?

Derselbe trat schon, wie früher ¹⁾ mitgetheilt wurde, deutlich zu Tage bei der Umsetzung des Propylenbromids mit Anilin, die anders verläuft als die des Aethylenbromids mit Anilin. Im letzteren Falle gelingt es leicht, mit vortrefflicher Ausbeute die tertiäre Base zu erhalten, im ersteren, wie die folgende Mittheilung zeigt, nur die secundäre Base.

Propylendiphenyldiamin, $C_6H_5NH \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot NHC_6H_5$.

100 g Anilin (4 Mol.) wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben am Rückflusskühler auf dem Oelbade auf 130° vorgewärmt und dazu 54.5 g Propylenbromid (1 Mol.) zugesetzt; die Temperatur des Bad wurde dann auf 160° erhöht; nach Verlauf von einigen Minuten

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1977.

eine heftige Reaction statt. Der Kolben wurde aus dem Bade entfernt und stark geschüttelt. Nachdem die erste lebhafteste Reaction vorbei war, wurde noch 1—1½ Stunden auf 150—160° erhitzt, worauf der Geruch des Propylenbromids verschwand und die Reactionsmasse, in Folge der Bildung einer reichlichen Menge des bromwasserstoffsäuren Anilins zu einem halbfesten Krystallkuchen erstarrte. Die Schmelze wurde mit warmem Wasser wiederholt ausgezogen; es hinterblieb im Kolben ein braungefärbtes Oel. Um die letzten Antheile des Anilins, sowie des Propylenbromids zu entfernen, wurde es mit verdünnter Natronlauge versetzt und im Wasserdampfströme so lange destillirt, bis das Destillat klar war; dann wurde das Oel von der Lauge getrennt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Bei 60 mm Druck geht fast alles bei 265° als farbloses, beim Erkalten sehr dickflüssiges Oel über. Die Ausbeute betrug ca. 80 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ N ₂	Gefunden
C	79.7	79.8 pCt.
H	8.0	8.0 »
N	12.4	12.0 »

Das Propylen-diphenyldiamin löst sich leicht in heisser Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz in Form von weissen sphärischen Aggregaten aus, die sich aber beim längeren Liegen an der Luft röthlich färben. Die wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich nicht beim Kochen. Das Salz schmilzt unter Gasabspaltung bei etwa 100°. Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Salzes einen gelben Niederschlag; derselbe besteht aus dem Platindoppelsalz,



	Berechnet	Gefunden
Pt	22.5	22.8 pCt.

Propylen-diacetyldiphenyldiamin.

Dasselbe entsteht beim Zusammenbringen von Benzollösungen der Base und des Acetylchlorids in der Kälte. Nachdem die erste heftige Reaction vorbei ist, wird noch kurze Zeit (etwa ½ Stunde) am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt; dann versetzt man die Masse mit Wasser, wobei sich das, bei der Reaction gebildete salzsaure Salz auflöst. Die Benzollösung wird abgehoben und nach dem Trocknen das Benzol abdestillirt; beim Abkühlen der concentrirten Lösung fallen weisse unregelmässig gebildete Krystalle nieder, die behufs Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 146—147°.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$

C	73.6 pCt.
H	7.1 „
N	9.0 „

Der Körper ist löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol; schwerer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

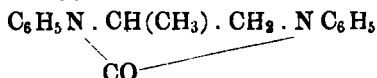
Propylendibenzoyldiphenyldiamin.

Zur ätherischen Lösung der Base wurde Benzoylchlorid im Ueberschuss zugesetzt; schon in der Kälte ging die Einwirkung vor sich; es wurde noch auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt und dann der Aether vertrieben. Dabei blieb ein grünlich gefärbter Krystallbrei zurück, welcher mit heisser Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen in Benzol gelöst und mit Aether gefällt wurde. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden weisse flache, längliche Tafeln erhalten, die bei $136-137^{\circ}$ schmolzen.

Berechnet für $C_{29}H_{26}N_2O_2$		Gefunden	
C	80.2	79.9	— pCt.
H	6.0	6.3	— „
N	6.5	—	6.6 „

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und sehr schwer in Petroleumäther; in Wasser ist derselbe unlöslich.

Propylendiphenylharnstoff.



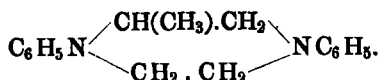
Das Propylendiphenyldiamin wurde in Benzol gelöst und in der Kälte langsam die berechnete Menge von in Benzol gelöstem Phosgen zugesetzt; dabei schied sich gleich das salzsaure Salz ab, welches durch Wasserzusatz von dem in Lösung gebliebenen Harnstoff getrennt wurde. Die Benzollösung wurde abgehoben, durch Chlorcalcium getrocknet und aus dem Wasserbade abdestillirt; durch Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol wurde der Harnstoff gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei $121-122^{\circ}$.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O$		Gefunden	
C	76.2	75.9	— pCt.
H	6.4	6.4	— „
N	11.1	—	11.4 „

Der Körper ist leicht löslich in: heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; schwerer in Aether und Ligroin, un-

löslich in Wasser. Durch concentrirte Schwefelsäure wird derselbe gelöst, und beim Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Von wässriger Kalilauge wird derselbe auch beim Kochen nicht angegriffen.

Monomethyldiphenylpiperazin



Aethylenbromid wirkt auf Propyldiphenyldiamin bei Gegenwart von wasserfreier Soda unter Ringschliessung ein: 5 g des Diamins, 4.1 g Aethylenbromid und 2 g Soda wurden zusammengebracht und am Rückflusskühler erwärmt, bei 150° fing schon eine starke Kohlensäureentwicklung an. Nach anderthalbstündigem Erhitzen hörte das Schäumen auf, die erkaltete Schmelze wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis das Waschwasser keine merkliche Bromreaction mehr zeigte. Der Rückstand wurde in heissem Alkohol aufgelöst, beim Erkalten fielen dunkelroth gefärbte, mit Oel vermischte Krystalle aus. Durch Absaugen auf einer Thonplatte und wiederholtes Umkrystallisiren wurde der Körper gereinigt. Zuletzt aus absolutem Aether umkrystallisirt, stellte er schneeweisse, kleine, unregelmässig gebildete Prismen vom Schmp. 100° dar.

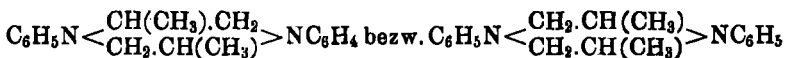
Berechnet für C ₁₇ H ₂₀ N ₂		Gefunden	
C	80.9	80.7	— pCt.
H	8.0	8.3	— >
N	11.1	—	11.2 >

Das Piperazin ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Alkohol, Aether, schwerer in Petroleumäther. In kaltem sowie heissem Wasser ist es unlöslich, wird aber von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen gelöst. Bei einem Versuche, zu diesem Körper auf umgekehrtem Wege zu gelangen, nämlich durch Einwirkung von Propylenbromid auf Aethylendiphenyldiamin bei Gegenwart von Soda, zeigte es sich, dass beim Erhitzen auf 160° und höher keine merkliche Reaction stattfand. Beim Versetzen der Reactionsmasse mit Wasser konnten in der wässrigen Lösung nur Spuren von Brom und viel unzersetzte Soda nachgewiesen werden. Bekanntlich wirkt das Aethylenbromid leicht auf Aethylendiphenyldiamin unter Ringschliessung ein, sodass bei der Darstellung der secundären Base (Aethylendiphenyldiamins) immer grössere oder kleinere Mengen von tertiären Basen (Diphenylpiperazin) sich bilden. Bei der Darstellung der entsprechenden Propylenbasen aber entstehen nur die secundären Basen, da beim Destilliren fast alles bei dem Siedepunkte dieser Base übergeht.

Jedenfalls ändert schon der Eintritt einer Methylgruppe im Aethylenbromid wesentlich die Eigenschaften der Derivate, indem die mit Anilin, sowie mit den Toluidinen etc. entstehenden Basen immer ölige Flüssigkeiten darstellen, im Gegensatz zu den Aethylenbasen, die alle feste Körper sind.

Der oben erwähnte Versuch, sowie die nachfolgenden zeigen, wie schwer bei dem Propylenbromid die entsprechenden Ringschliessungen eintreten. Nach dem, was Hr. Prof. Dr. C. A. Bischoff bei seinen Studien in der Bernsteinsäurereihe gezeigt hat ¹⁾, nämlich, dass bei Anhäufung von Methylgruppen in den Molekeln die Reactionen manchmal ganz abnorm vor sich gehen, ist es nicht unwahrscheinlich, dass hier auch dieselben Ursachen mitwirken können.

Diphenyldimethylpiperazin

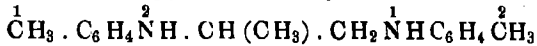


Da Versuche im offenen Kolben zu einem negativen Resultate führten, wurde im geschlossenen Rohr gearbeitet: 22 g Propylen-diphenyldiamin (1 Mol.) 22 g Propylenbromid (1 Mol.) wurden in einem zugeschmolzenen Rohr fünf Stunden lang auf 140—150° erwärmt; der Rohrinhalt war dunkelroth und schmierig; beim Oeffnen des Rohres war nur unbedeutender Druck wahrnehmbar. Die Reaktionsmasse wurde mit heissem Wasser ausgelaugt; bis auf einen kleinen Rest ging alles in Lösung. Daraus war ersichtlich, dass hier jedenfalls die Reaction stattgefunden hatte, da die wässrige Lösung das bromwasserstoffsäure Salz enthielt. Sie wurde mit Natronlauge zersetzt und die ausgeschiedene, dunkelrothe, ölige Masse mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen wurde der Aether abgedunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt; unter einem Druck von 50 mm ging bei ca. 250—270° ein farbloses dickflüssiges Oel über. Die Analyse zeigte, dass hier ein Gemisch der beiden Basen vorlag.

Die Trennung beider Basen von einander mittels der Ueberführung der secundären in ihr Acetylderivat wollte vorläufig nicht gelingen, da sich dabei harzige Producte bildeten. Obwohl ich die tertiäre Base (Diphenyldimethylpiperazin) noch nicht rein erhalten konnte, so war aus alledem doch ersichtlich, dass sie auch, wie das Stroche'sche Dimethylpiperazin ²⁾ einen flüssigen Körper darstellt, dazu noch nur im Vacuum destillirbar. In Folge dieser Eigenschaften musste man davon absehen, hier die geometrisch-isomeren Formen zu isoliren.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1084.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2358.

Propylendi-*o*-tolylldiamin,

Die Darstellung erfolgte analog wie beim Anilin; 65 g *o*-Toluidin (4 Mol.) mit 30 g Propylenbromid (1 Mol.) wurden am Rückflusskühler erwärmt; bei 150–160° trat eine heftige Reaction ein; es wurde noch anderthalb Stunden erhitzt, worauf die Reaction fertig war. Beim Aufarbeiten wurde genau so verfahren wie beim Anilin. Die Base siedet bei einem Drucke von 70 mm hauptsächlich zwischen 250–265° und bei 120 mm Druck bei 280°.

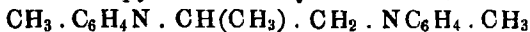
Ber. für C ₁₇ H ₂₃ N ₂	Gefunden
C 80.3	80.5 pCt.
N 8.7	8.6 »

Propylendiacetyldi-*o*-tolylldiamin.

Der Körper entstand beim Zusammengiessen der ätherischen Lösung der Base und die berechnete Menge von in Aether aufgelöstem Acetylchlorid. Aus der ätherischen Lösung schieden sich, beim längeren Stehen weisse Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Schmelzpunkt 101–102°.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen länglichen Tafeln.

Ber. für C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂	Gefunden
C 74.5	74.1 — pCt.
H 7.7	7.6 — »
N 8.3	— 8.5 »

Propylendi-*o*-tolylharnstoff,

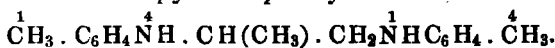
CO

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die secundäre Base in Benzol aufgelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge des in Benzol gelösten Phosgens versetzt. Es schied sich sogleich das salzsaure Salz aus. Der Harnstoff war in der Benzollösung geblieben, woraus er nach dem Verdunsten des Benzols als röthlich gefärbtes Oel niederfiel, welches nach längerer Zeit erstarrte. Die letzten Antheile des Oeles wurden durch Absaugen auf der Thonplatte entfernt und die Krystalle durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 93°.

Ber. für C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O	Gefunden
C 77.1	76.9 pCt.
H 7.1	7.2 »

Der Körper ist ausser in Petroleumäther in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form von kleinen unregelmässig ausgebildeten Prismen.

Propylendi-*p*-tolyldiamin,



Dargestellt aus 4 Mol. *p*-Toluidin und 1 Mol. Propylenbromid; die Reaction fing bei 150° an und nach einstündigem Erhitzen erstarrte der Kolbeninhalt. Die Aufarbeitung fand genau so statt, wie bei den zuvor beschriebenen Basen. Die Substanz siedet unter einem Druck von 48 mm bei 276—278° und stellt ein schwach gelblich gefärbtes Oel dar.

Ber. für C ₁₇ H ₂₂ N ₂		Gefunden	
C	80.3	80.2	— pCt.
H	8.7	8.5	— „
C	11.0	—	10.7 „

Propylendiäcetyldi-*p*-tolyldiamin.

4.3 g Base wurden in Benzol gelöst und dazu 3 g Acetylchlorid, auch in Benzollösung tropfenweise zugesetzt. Nachdem die erste heftige Reaction vorbei war, wurde noch auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt; dann wurde mit Wasser versetzt, die abgehobene Benzollösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol abdestillirt. Dabei hinterblieb im Kölbchen ein röthlich gefärbtes Oel, welches sehr bald erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus Aether wurde es in schneeweissen kleinen Prismen erhalten, die bei 113.5—114° schmolzen. Der Körper ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroleumäther.

Ber. für C ₂₁ H ₂₆ H ₂ O ₂		Gefunden	
C	74.5	74.5	75.0 — pCt.
H	7.7	7.7	7.9 — „
N	8.3	—	— 8.5 „

Propylendibenzoyldi-*p*-tolyldiamin.

5 g der secundären Base wurden in ätherischer Lösung in der Kälte mit 5 g Benzoylchlorid versetzt. Von dem ausgeschiedenen salzsauren Salz abfiltrirt, gab die ätherische Lösung nach dem Einengen eine weisse Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde. Schmp. 151—152°.

Ber. für C ₃₁ H ₃₀ N ₂ O ₂		Gefunden	
N	6.1	6.1	pCt.

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser in Ligroin und in Wasser löslich.

Propylendi-*p*-tolylharnstoff.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde genau so verfahren, wie es bei dem Phenylderivate angegeben ist. Die Base wurde in Benzol gelöst und die Lösung in der Kälte mit Phosgenlösung versetzt. Das dabei entstandene salzsaure Salz wurde durch Wasserzusatz getrennt und die Benzolschicht nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestillirt; es hinterblieben röthlich gefärbte Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose schmale Prismen vom Schmp. 129.9° darstellten. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und fast unlöslich in Petroleumäther.

Ber. für $C_{12}H_{20}N_2O$	Gefunden
C 77.1	77.2 pCt.
H 7.1	7.1 >

Di-*p*-tolylmonomethylpiperazin.

Dasselbe entstand bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Propylendi-*p*-tolylidiamin bei Gegenwart von entwässelter Soda. 5 g Base (1 Mol.), 4 g Aethylenbromid (1 Mol.) und 2.5 g wasserfreie Soda (1 Mol.) wurden auf 150° erhitzt; es trat bald eine Reaction ein, indem die Schmelze stark schäumte. Nach einer Stunde war die Reaction beendet; es resultirte eine röthliche harzige Masse, die durch Auswaschen mit heissem Wasser aschenfrei und durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Benutzung von Thierkohle in Form von schneeweissen kleinen Nadeln erhalten wurde. Der Körper ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Petroleumäther. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°.

Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$	Gefunden
C 81.4	81.7 — pCt.
H 8.6	8.7 — >
N 10.0	— 10.2 >

Propylen-di- α -naphtyldiamin, $\alpha C_{10}H_7NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NHC_{10}H_7(\alpha)$.

14.3 g α -Naphtylamin (2 Mol.), 10.1 g Propylenbromid (1 Mol.) und 5.3 g entwässertes Natriumcarbonat (1 Mol.) wurden in einem Kölbchen am Rückflusskühler erwärmt. Sobald die Temperatur des Bades auf 165° gestiegen war, trat eine heftige Reaction ein und nach 1—1½stündigem Erhitzen war die Einwirkung beendet, wobei die

Masse halbfest wurde. Nach der zuvor angegebenen Weise aufgearbeitet, stellte die neue Base eine sehr dickflüssige, braune, in der Kälte kolophonumartige Masse dar. Sie wurde durch Auflösen in Alkohol und Versetzen mit concentrirter Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt, welches beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser als flockiger, weisser Niederschlag ausfiel. Das abfiltrirte Salz wurde durch Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol, worin die mitgefällten Schmierer sich leicht lösten, in weissen kleinen körnigen Krystallen erhalten, die bei 218—220° schmolzen. Die Elementaranalyse, sowie eine Chlorbestimmung zeigten, dass die Base sich mit nur einer Molekel Salzsäure vereinigt hatte.

Ber. für $C_{23}H_{33}N_2Cl$		Gefunden	
C	76.1	76.1	— pCt.
H	6.3	6.4	— >
Cl	9.8	—	9.4 >

Propylendi- β -Naphtyldiamin.



Bei der Darstellung dieser Masse aus Propylenbromid und β -Naphtylamin wurde die Erfahrung gemacht, dass bei diesem die Anwendung eines Ueberschusses der primären Base zur Bindung des Bromwasserstoffes eine Nebenreaction verursachte, indem das zuerst gebildete bromwasserstoffsaurer Salz des Naphtylamins auf den zweiten Theil des freien Naphtylamins unter Bildung von Dinaphtylamin einwirkt. 10 g β -Naphtylamin (4 Mol.) wurden mit 3.5 g Propylenbromid (1 Mol.) auf 170—180° erwärmt; die Reaction trat heftig ein. Durch zwei-stündiges Erhitzen wurde sie beendet. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser hinterblieb ein gelbliches Pulver, welches aus Benzol umkrystallisirt schöne weisse Blättchen darstellte, die bei 170° schmolzen. Nach der Analyse, sowie den sonstigen Eigenschaften lag das β -Dinaphtylamin vor.

Ber. für $C_{20}H_{15}N$		Gefunden	
N	5.2	5.8	pCt.

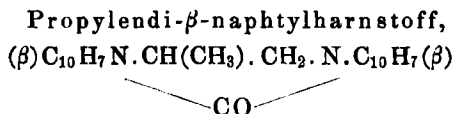
Es wurde daher zur Bindung des Bromwasserstoffes entwässerte Soda angewendet.

57 g β -Naphtylamin (2 Mol.), 40.5 g Propylenbromid (1 Mol.) und 21.5 g wasserfreie Soda (1 Mol.) reagirten beim Erwärmen auf 155—160° unter starker Kohlensäureentwicklung, dabei war auch eine deutliche Ammoniakabspaltung wahrnehmbar. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser blieb eine knetbare, braun gefärbte Masse zurück. Es wurde versucht, dieselbe im Vacuum zu destilliren, aber sie zersetzte sich dabei unter starkem Schäumen. Unter einem Drucke von 50 mm ging zwischen 235—360° nur ein kleiner Theil

über. Es wurde daher davon abgesehen, die Base auf diese Weise zu reinigen. Sie wurde in heissem Alkohol aufgelöst und durch concentrirte Salzsäure das Monochlorhydrat in kleinen körnigen Krystallen gefällt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Das Salz schmolz unter Zersetzung bei 190—191°.

Ber. für C ₂₃ H ₂₃ N ₂ Cl		Gefunden	
Cl	9.8	9.7	— pCt.
N	7.7	—	7.7 »

Von den Derivaten des Propylendi-β-naphtyldiamins wurde ferner der

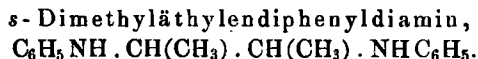


dargestellt, indem entweder die freie Base in Benzollösung, oder das salzsaure Salz derselben (in Benzol suspendirt) mit in Benzol gelöstem Phosgen versetzt wurde. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade fielen aus dem Filtrate weisse Krystalle nieder, die durch Umkrystallisiren aus Benzol und später aus absolutem Alkohol in Form feiner Nadeln erhalten wurden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 157°.

Ber. für C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O		Gefunden	
C	81.8	82.0	— pCt.
H	5.7	5.8	— »
N	8.0	8.1	8.1 »

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, heissem Aceton, Eisessig, schwer in Alkohol und unlöslich in Ligroin und Wasser.

CXXII. Einwirkung des Pseudobutylenbromids auf Anilin.



Die Vorversuche zur Darstellung dieses Körpers zeigten, dass auch hier, wie beim Propylenbromid, die Reaction am besten geht, wenn man auf je 1 Mol. Bromid 4 Mol. der primären Base anwendet. 100 g Anilin und 60 g Pseudobutylenbromid reagirten beim Erwärmen auf 160° heftig auf einander unter theilweisem Erstarren; es wurde auf derselben Temperatur noch vier Stunden erhalten. Die weitere Aufarbeitung geschah genau wie bei der Propylenbase: zuerst wurde mit warmem Wasser ausgewaschen, dann im Wasserdampfströme destillirt und der Rückstand nach dem Trocknen im Vacuum destillirt.

Bei 41 mm Druck ging die Hauptmasse bei 225—228° als schwach gelblich gefärbtes Oel über.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base wurde eine weisse flockige Krystallmasse erhalten, die zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei das Salz in kurzen Nadeln niederfiel; dieselben schmolzen bei 205° und zersetzten sich bei 230° unter Gasentwicklung. Eine Chlorbestimmung zeigte, dass hier, wie bei den entsprechenden Aethylenbasen, ein neutrales salzsaures Salz entstanden war.

Ber. für $C_{16}H_{22}N_2Cl_2$	Gefunden
C 22.7	22.1 pCt.

s-Dimethyläthylendiacetyldiphenyldiamin.

5 g der Base wurden in Benzol gelöst und mit 5 g Acetylchlorid, auch in Benzollösung, versetzt. Sogleich trat eine heftige Reaction ein und das Benzol gerieth ins Sieden; es wurde daher anfangs mit Wasser gekühlt und, nachdem die ganze Menge des Acetylchlorids zugesetzt war, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entwich reichlich Chlorwasserstoff. Die abfiltrirte Benzollösung gab nach dem Verjagen des Benzols weisse Krystalle, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, kleine prismatische Tafeln vom Schmp. 195—196° darstellten. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, sehr schwer in Petroleumäther und in Aether.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C 74.1	73.7 pCt.
H 7.4	7.3 „

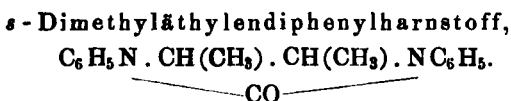
... s-Dimethyläthylendibenzoyldiphenyldiamin.

Dasselbe wurde dargestellt durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit Benzoylchlorid (auf 1 Mol. Base 2 Mol. Benzoylchlorid), indem die Masse kurze Zeit sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Abdunsten der abfiltrirten ätherischen Lösung blieb eine mit Oel durchgetränkte Krystallmasse zurück, die durch Auflösen in Chloroform und Fällen der Chloroformlösung mit absolutem Aether in kleinen undeutlich krystallisirten Körnern erhalten wurde.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 243—244°.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, Alkohol, und sehr schwer in Aether und Petroleumäther

Ber. für $C_{30}H_{28}N_2O_2$	Gefunden
N 6.3	6.4 pCt.



Beim Hinzufügen der Benzollösung des Phosgens zur Benzollösung der Base (gleiche Molekeln) trat sogleich eine energische Reaction ein, indem weisse flockige Krystalle des salzsauren Salzes ausgeschieden wurden. Nachdem das Ganze einige Stunden sich selbst überlassen worden war, wurde abfiltrirt, der Rückstand mit Benzol ausgekocht und beide Filtrate vereinigt. Beim Abdestilliren des Benzols blieben weisse Prismen zurück, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt wurden; der Schmelzpunkt derselben lag bei 139—141°. Der in Benzol unlösliche Theil erwies sich als das salzsaure Salz der Base.

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O$	Gefunden	
C	76.7	76.1	76.4 pCt.
H	6.8	6.7	6.7 >

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

484. A. Hantzsch: Zur Geschichte des Rhodanacetons.

(Eingeg. am 31. October; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. S. Gabriel.)

In einem kürzlich erschienenen Artikel gleichen Titels¹⁾ hat Hr. Tscherniac einige Arbeiten von mir und meinen ehemaligen Schülern J. H. Weber und L. Arapides derart abfällig kritisirt, dass ich mich dagegen, wenn auch in möglichster Kürze, verwehren muss. Hr. Tscherniac behauptet, dass er zuerst das reine Rhodanaceton erhalten habe, dass wir dessen Existenz anfangs überhaupt geläugnet hätten, sie aber später hätten anerkennen müssen, und dass unsere Angaben und Versuche über Rhodanaceton und namentlich über seine Umwandlung zu dem von uns entdeckten isomeren Oxythiazol sämmtlich unrichtig seien. In wie weit diese Anschuldigungen auf Wahrheit beruhen, wird der Unbetheiligte aus folgendem entnehmen können:

In zwei sehr kurzen Mittheilungen²⁾ hatten Tscherniac und Norton das von ihnen aus Chloraceton und Rhodanammonium

¹⁾ Diese Berichte XXV, 2607.

²⁾ Diese Berichte XVI, 345, 348.