

Jodmethylat. Dasselbe wurde analog den Jodmethylaten der beiden anderen Naphtazine in schönen, hellbraunen Nadeln erhalten, welche sich in Alkohol und Eisessig mit hellgelber Farbe und prachtvoll grasgrüner Fluorescenz lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief dunkelblauer Farbe.

Die entsprechende Ammoniumbase ist sehr zersetzlich und konnte nicht rein erhalten werden.

Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2CH_3J$  Proc.: J 30.1; gef. Proc.: J 29.0.

#### 40. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Orthodiamine. II.

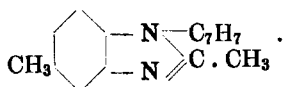
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die in diesen Abhandlungen niedergelegten Resultate bilden eine Fortsetzung der früheren Abhandlungen in diesen Berichten<sup>1)</sup>.

##### 5. Notiz über *o*-Amido-*p*-ditolylamin.

Wie ich früher (diese Berichte 23, 3799) mit L. Sieder berichtet habe, bildet dieses *o*-Diamin durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkte 126°. Wendet man andere Verhältnisse an, so erhält man statt dieser Verbindung die entsprechende Anhydrobase



Zur Erreichung dieses Zweckes wurde *o*-Amidoditolylamin mit einem Gemenge von gleichen Theilen Eisessig und Essigsäureanhydrid circa  $\frac{1}{3}$  Stunde gekocht. Die Lösung schied mit Wasser nichts, auf Zusatz von Alkali jedoch die Anhydrobase aus, welche aus der alkalischen Lösung ausgeäthert wurde. Nach vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte die Masse zu einem Brei von nadelförmigen Krystallaggregaten. Aus Ligroïn wurden schöne concentrisch gruppirte weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 94—95° gewonnen, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn.

Gef. Proc.: N 11.9; Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2$  Proc.: N 11.32.

Die Substanz ist eine starke Base. Ihr Platinsalz fällt aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in schönen gelben Prismen aus, die sich unverändert bei 100° trocknen lassen.

Gef. Proc.: Pt 22.17; ber. f.  $(C_{16}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$  Proc.: Pt 22.3.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2826.

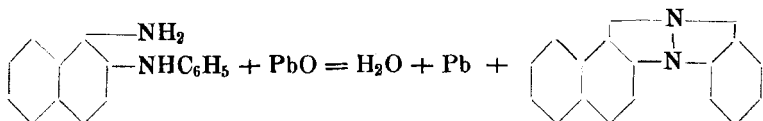
6. Ueber  $\beta$ -Phenyl-*o*-Naphtylendiamin.

(Bearbeitet von Ernst Franck.)

Bei Fortsetzung der von Fr. Schuckmann (diese Berichte 25, 2828) angefangenen Versuche über dieses *o*-Diamin sind noch folgende Resultate gewonnen worden.

Oxydation des Phenyl-naphtylendiamins mit Bleioxyd.

3 g der Base wurden mit 36 g trockenem Bleioxyd gemischt und in einer kleinen Retorte aufangs gelinde, später bis zum Weichwerden des Glases erhitzt. Die Masse schmilzt allmählich unter Entbindung von Wasserdampf, dann treten gelbe Dämpfe auf, welche sich zu wolligen Flocken verdichten, zuletzt destillirt eine dicke dunkelgelbe Flüssigkeit, welche in der Vorlage rasch erstarrt, während in der Retorte eine schwarze, mit Kügelchen von Blei gemischte, harte Kruste zurückbleibt. Das übergegangene Destillat wurde zweimal aus absolutem Alkohol krystallisirt und so in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löste sich die Substanz mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wurde und nach stärkerem Verdünnen gelbe Flocken der Basis abschied. Das Product ist demgemäss  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthophenazin.



Phenyl-naphtylenthioharnstoff. Kocht man 1 Mol. Phenyl-naphtylendiamin mit 2 Mol. Aetzkali und etwas mehr als 1 Mol. Schwefelkohlenstoff in conc. alkoholischer Lösung 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und giesst dann die Lösung in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich ein grünlicher Niederschlag ab, der wiederholt mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, zuletzt mit kaltem Alkohol gewaschen wurde.

Aus siedendem Alkohol wiederholt krystallisirt wurden schöne, farblose Blättchen oder platte Nadeln gewonnen, deren Schmelzpunkt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegt.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser.

Gef. Proc.: S 11.45; Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$  Proc.: S 11.6.

Alkalische Bleioxydlösung wird von diesem Thioharnstoff auch nicht beim Kochen geschwärzt. In heisser Kalilauge oder Natronlauge löst er sich sehr leicht, beim Erkalten die Natrium- resp. die Kaliumverbindungen in farblosen Krystallblättchen abscheidend, welche durch Wasser sofort dissociiren, eine milchige Trübung gebend, in der unter dem Mikroskop sich farblose Kügelchen suspendirt zeigen. Die Eigenthümlichkeit solcher Thioharnstoffe, in Alkalien sich zu lösen,

ist schon früher beobachtet worden, so von E. Lellmann<sup>1)</sup> an dem Toluylenthioharnstoff; krystallisirte Salze derselben sind bis jetzt jedoch noch nicht bekannt geworden<sup>2)</sup>.

Mit Bleioxyd gemischt geht der Thioharnstoff bei der trocknen Destillation in das bei 142<sup>0</sup> schmelzende Naphtphenazin über.

N-Phenylmethyl-*o*-Naphtylendiamin,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Erwärmt man gleiche Moleküle Phenylnaphtylendiamin und Jodmethyl mit der doppelten Menge Holzgeist während einiger Stunden unter Druck auf 100<sup>0</sup>, so krystallisirt beim Erkalten das jodwasserstoffsaurer Salz der Methylbase in Blättchen aus der braunrothen Lösung aus. Der Process geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; in einer Röhre, die mehrere Wochen bei Seite gestellt worden war, hatten sich nämlich grosse, farblose Tafeln gebildet. Nach dem Abspülen mit Alkohol wurden dieselben in fein zerriebener Form mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ziemlich stark gefärbte Aether hinterlässt einen dickflüssigen Rückstand, welcher nach Zumischung von ein wenig absolutem Alkohol bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in bei 85<sup>0</sup> schmelzenden farblosen Blättchen gewonnen. In Wasser unlöslich sind die Krystalle leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Ligroin.

Gef. Proc.: C 82.7, H 6.7, N 11.3; ber. für  $C_{17}H_{16}N_2$  Proc.: C 82.3, H 6.4, N 11.3.

Mit salpetriger Säure wurde ein Nitrosamin erhalten.

Phenyläthyl-*o*-Naphtylendiamin,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Zur Darstellung desselben wurden 40 g Phenylnaphtylendiamin mit 20 g Bromäthyl und 120 ccm absolutem Alkohol etwa 8 Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich zuletzt fast roth und scheidet allmählich kleine fast farblose Krystallblättchen ab, deren Menge sich beim Abkühlen der Lösung noch bedeutend vermehrt. Die abgesaugten Krystalle wurden mit Alkohol-Aether gewaschen. Zu der Mutterlauge wurden nochmals etwa 10 g Bromäthyl gefügt und nun noch einige Stunden unter Druck gekocht. Man erhält so eine abermalige Krystallisation an bromwasserstoffsauerm Salz. Die aus dem Salz mit Natronlauge ausgeschiedene und ausgeätherte Basis bildet ein zähes grünliches Oel, welches beim Abkühlen und Zusatz von etwas Alkohol zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 228, 242.

<sup>2)</sup> Auch der von O. Fischer und L. Sieder (diese Berichte 23, 3799) im *o*-Amidoditolyamin und Schwefelkohlenstoff entstehende Sulfoharnstoff löst in Alkalien.

aus wenig heissem Alkohol werden schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte  $71^{\circ}$  erhalten. Aus Aether scheidet sich die reine Base beim langsamen Verdunsten in grossen, farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln ab. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Gef. Proc.: C 82.3, H 6.9; Ber. für  $C_{18}H_{18}N_2$  Proc.: C 82.4, H 6.8.

Das bromwasserstoffsäure Salz,  $C_{18}H_{18}N_2HBr$ , krystallisirt in farblosen Blättchen und schmilzt bei  $221^{\circ}$ . Es verliert durch Dissociation in Wasser oder verdünntem Alkohol einen Theil seiner Säure und kann daher nur unter Zufügung von Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt werden.

Gef. Proc.: Br 23.5; ber. Proc.: Br 23.2.

Mononitrosophenyläthyl-*o*-naphtylendiamin. Die Aethylbase wurde in Alkohol gelöst und mit soviel Eisessig versetzt, dass bei  $0^{\circ}$  die Base in Lösung bleibt. In der Kälte wurde nun etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zugesetzt. Nach dem ersten Zutropfeln der Nitritlösung färbte sich die Flüssigkeit dunkelroth, bei weiterem Zusatz schied sich das Nitrosamin ab, welches vollständig durch Zusatz von Wasser als rothgefärbter Kuchen gewonnen wurde. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle tüchtig gekocht; beim Erkalten der hellgelben Lösung schieden sich schöne, gelbliche Tafeln vom Schmelzpunkte  $145-146^{\circ}$  ab.

Der Körper giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Gef.<sup>1)</sup> Proc.: N 14.7; ber. für  $C_{10}H_6 \begin{matrix} N(NO)C_2H_5 \\ NH C_6H_5 \end{matrix}$  Proc.: N 14.4.

Durch die Bildung dieser Nitrosoverbindung ist der Beweis erbracht, dass die Aethylbase symmetrische Structur besitzt, da andernfalls eine Diazoverbindung entstehen müsste.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Kocht man die Aethylbase mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag ab, der mit wenig Alkohol gewaschen wurde und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schöne kurze Prismen oder tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte  $197-198^{\circ}$  lieferte.

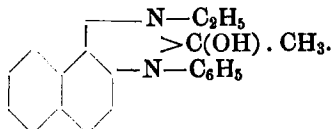
In Aether, Benzol und abs. Alkohol sind dieselben leicht löslich, in Kalilauge dagegen nicht löslich und erleiden selbst bei mehrstündigem Kochen damit keine Verseifung. Ebenso wenig gelang es, die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, obschon die Temperatur bis  $150^{\circ}$  im Druckrohr gesteigert wurde.

Gef. Proc.: C 78.7, H 6.9, N 9.2; ber. für  $C_{20}H_{20}N_2O$  Proc.: C 78.9, H 6.57, N 9.2.

<sup>1)</sup> Die Darstellung und Analyse dieser Substanz hat Hr. E. Kübel ausgeführt.

Die Substanz hat demgemäss die Zusammensetzung einer Monoacetylverbindung. Die grosse Beständigkeit derselben deutet jedoch darauf hin, dass eine ringförmige Anhydrobase vorliegt.

Vermuthlich liegt die folgende Substanz vor:



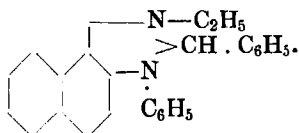
### Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenyläthyl-*o*-Naphtylendiamin.

Mischt man gleiche Moleküle dieser Substanzen, so erfolgt unter Wasserabspaltung und Erwärmung Reaction, wobei die Masse röthlich-gelb und halbflüssig wird. Erhitzen auf 120° beendet rasch die Reaction. Die Masse erstarrt beim Erkalten zu einem harten gelben Aggregat. Durch längeres Kochen der Substanz in alkoholischer Lösung mit Thierkohle tritt Entfärbung ein und erhält man feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 108°. Die Substanz löst sich leicht in Aether, Benzol und Ligroin.

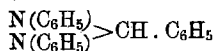
Sehr bemerkenswerth ist, dass die Verbindung beim Kochen mit Mineralsäuren in ihre Componenten gespalten wird — sich also wie eine Benzylidenverbindung verhält.

Gef. Proc.: C 85.4, H 6.2, N 7.9; Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> Proc.: C 85.7, H 6.3, N 8.0.

Da die Verbindung aus gleichen Molekülen Benzaldehyd und symmetrischem Phenyläthyl-*o*-Naphtylendiamin unter Wasseraustritt entsteht, so muss dieselbe, vorausgesetzt, dass kein höheres Molekül vorliegt,<sup>1)</sup> die Constitution eines an beiden Stickstoffatomen substituirten Dihydroimidazols von folgender Constitution besitzen:



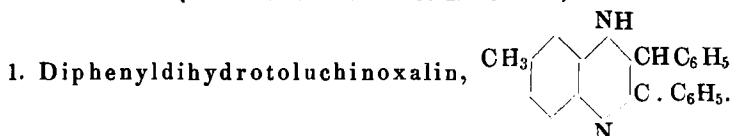
<sup>1)</sup> Anmerkung: Hr. E. Kübel hat auf meine Veranlassung das Molekül dieser Verbindung nach Raoult in Benzol bestimmt und normal gefunden. Man muss also mit der Thatsache, die ich schon in der ersten Abhandlung (diese Berichte 25, 2826) hervorgehoben habe, rechnen, dass die substituirten Dihydroimidazole unbeständig sein können, obschon sonst die Imidazole bekanntlich sehr beständige Körper sind. Ich habe schon früher mit F. Moos ähnliche Erfahrungen mitgetheilt (diese Berichte 20, 732). Die aus Benzaldehyd etc. und Aethylenanilin entstehenden Imidazole vom Typus,



werden ebenfalls von verdünnten Mineralsäuren in ihre Componenten gespalten. O. Fischer.

## Ueber verschiedene *o*-Diamine und deren Condensationsproducte.

(Bearbeitet von Charles E. Harris.)



Dieser Körper entsteht aus 1.3.4-Toluylendiamin und Benzoin analog der entsprechenden Verbindung des *o*-Phenylendiamins (siehe O. Fischer, diese Berichte 24, 719). Gleiche Moleküle Diamin und Benzoin wurden  $2\frac{1}{2}$  Stunde unter Druck auf  $180^\circ$  erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wurde in Alkohol gelöst und längere Zeit stehen gelassen, zunächst schieden sich farblose Krystalle ab vom Schmelzpunkt  $111^\circ$ , welche identisch sind mit dem Diphenyltoluchinoxalin von Hinsberg (diese Berichte 17, 322).

Die stark grün fluorescirende Mutterlauge wurde concentrirt und die Masse mit Benzol aufgenommen. Aus der in heissem Benzol gelösten Substanz schieden sich auf Zusatz von etwas Ligroin nach und nach prachtvolle gelbe Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin bei  $143^\circ$  schmolzen. Die schönen gelben Prismen lösen sich mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz in Aether oder Benzol. In Mineralsäuren löst sich der Körper blutroth auf. Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

Ber. für  $C_{21}H_{18}N_2$  Proc.: C 84.5, H 6.0; gef. Proc.: C 84.3, H 6.0.

Das Dihydroproduct lässt sich ungemein leicht oxydiren. Zu diesem Zweck braucht man die alkoholische Lösung nur mit etwas Eisenchlorid zu erwärmen; die gelbe Lösung wird entfärbt und enthält nun das Salz des Toluchinoxalins (Schmp.  $111^\circ$ ).

2. Diphenyldihydronaphtochinoxalin. Moleculare Mengen von  $\alpha\beta$ -Naphtylendiamin und Benzoin wurden 3 Stunden unter Druck auf  $180^\circ$  erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze, über der Wassertropfen abgeschieden sind, wurde in Alkohol gelöst und vorsichtig eingedampft. Auch hier scheiden sich zunächst farblose Prismen des von Lawson beschriebenen (Berichte 18, 2426) Diphenylnaphtochinoxalins ab, später scheiden sich gelbe Krystalle ab; sobald deren Abscheidung beginnt, giesst man von den farblosen Krystallen die Mutterlauge ab. Die gelben Krystalle werden nun wiederholt aus Ligroin krystallisirt. Die Substanz scheidet sich aus Alkohol in gelben Blättchen, aus Ligroin in Nadeln ab, welche bei  $172^\circ$  schmelzen. Der Farbstoff löst sich leicht in Aether, Benzol und Alkohol und zeigen diese Lösungen schöne gelbgrüne Fluorescenz. In Mineralsäuren löst sich die Substanz blutroth. Durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung wird der Farbstoff beim Erwärmen entfärbt und geht in das bei  $147^\circ$  schmelzende Diphenylnaphtochinoxalin über.

Der Farbstoff gab folgende Zahlen.

Gef. Proc.: C 86.3, H 5.5; Ber. für  $C_{24}H_{28}N_2$  Proc.: C 86.2 H 5.4.

3.  $\beta$ -Monäthylnaphtylendiamin. Diese Substanz wurde aus  $\beta$ -Aethylnaphtylamin (Henriquez, diese Berichte 17, 2668) gewonnen. Für die Darstellung dieses Körpers kann ich folgende Verhältnisse empfehlen: 100 g  $\beta$ -Naphtylamin wurden in 300 g Alkohol gelöst und mit 85 g Bromäthyl etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das bromwasserstoffsäure Monäthylnaphtylamin in farblosen Krystallen ab. Die Base desselben bildet ein dunkles Oel, welches etwas über  $360^\circ$  unzersetzt als hellgelbes Oel übergeht. Dasselbe ist lichtempfindlich.

Zur Ueberführung in das Diamin geht man zweckmässig von den Azofarbstoffen des Aethylkörpers aus, dieselben werden in derselben Weise erhalten wie die entsprechenden Azokörper des  $\beta$ -Phenylnaphtylamins.

Das Benzolazo- $\beta$ -äthylnaphtylamin bildet schöne dunkelrothe Nadeln mit gelbgrünem Reflex und schmilzt bei  $105^\circ$ .

Gef. Proc.: C 78.37, H 6.4, N 15.4; ber. für  $C_8H_5N:N.C_{10}H_6NH.C_2H_5$  Proc.: C 78.5, H 6.2, N 15.27.

Das Benzol-*p*-sulfosäureazo- $\beta$ -äthylnaphtylamin eignet sich sehr gut zur Darstellung des Diamins. Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man *p*-Diazobenzolsulfosäure im Mörser mit Alkohol fein verreibt und eine berechnete Menge  $\beta$ -Aethylnaphtylamin in wenig Alkohol gelöst nach und nach einträgt. Man lässt noch eine Stunde stehen und erhitzt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten scheiden sich prachtvolle rubinrothe Nadeln aus, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Das in schönen rothen Nadeln krystallisierende Kalisalz bildet sich leicht in alkoholischer Lösung. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und gab folgende Zahlen:

Gef. Proc.: K 9.73, 9.79, S 8.3; ber. für  $C_{18}H_{16}N_2SO_3K$  Proc.: K 9.9, S 8.14.

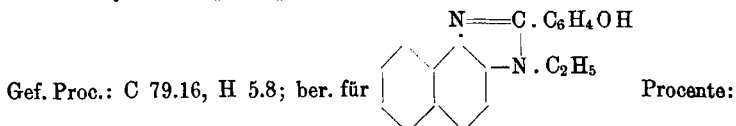
10 g dieses Farbstoffs wurden in 300 g heisser Essigsäure (1:5) gelöst und durch allmähliches Eintragen von Zinkstaub reducirt. Die Lösung wird hellgelb. Man macht nun alkalisch und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung ist anfangs hellgelb, färbt sich aber rasch dunkel. Das Diamin ist ein zähes Oel, sehr zersetzlich und auch im Kältegemisch nicht fest werdend. Sein salzsaures Salz, in ätherischer Lösung durch alkoholische Salzsäure abgeschieden, bildet blättrige Krystalle, die sich leicht etwas roth färben.

Das Platinsalz bildet ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Dasselbe ergab nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ :

Gef. Proc.: Pt 25.28; ber. für  $(C_{12}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$  Proc.: Pt 25.22.

Das sehr empfindliche Diamin giebt trotzdem mit einigen Aldehyden krystallisirende Condensationsproducte. Moleculare Mengen Salicylaldehyd und Monoäthyl-*o*-naphtylendiamin eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, geben eine feste Masse, welche aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in gelblichweissen Prismen krystallisirt. Diese Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin löslich. Sie schmilzt bei 133°.

Der Analyse zufolge liegt die Anhydrobase  $C_{19}H_{16}N_2O$  vor.



C 79.2, H 5.5.

Ein analoges Product entsteht mit Paranitrobenzaldehyd durch vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wurde aus Benzol umkrystallisirt und bildet gelbe Nadeln, die bei 225° schmelzen. In Alkohol, Aether, Ligroin und kaltem Benzol löst es sich schwer, in heissem Benzol leicht. Die Benzollösung zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz.

Gef. Proc.: C 71.9, H 5.1; ber. für  $C_{19}H_{15}N_3O_2$  Proc.: C 71.9, H 4.7.

### 8. Ueber 1.3.4-Methyltoluylendiamin.

(Bearbeitet von K. Stephan.)

Das nach der von Gattermann (diese Berichte 18, 1487) angegebenen Methode aus *m*-Nitro-*p*-methyltoluidin erhaltene Diamin zeigte die von dem genannten Chemiker loc. cit. angegebenen Eigenschaften. Hinzuzufügen ist den Angaben noch, dass die Base ausserordentlich empfindlich gegen Luft und Licht ist und sich bereits nach kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zersetzt. Ferner sei noch erwähnt, dass man die Base reiner und in besserer Ausbeute erhält, wenn man das methyilirte *m*-Nitro-*p*-toluidin durch Ueberführung in Nitrosamin reinigt und dann dieses gut krystallisirende Product reducirt. In diesem Falle beträgt die Ausbeute etwa 25 pCt. vom angewandten Nitro-*p*-toluidin. Zur näheren Charakterisirung der Base wurden einige Salze dargestellt.

Das salzsaure Salz fällt aus der ätherischen Lösung der Base bei Zusatz von alkoholischer Salzsäure als weisse, krystallinische Masse aus. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel beim Verdunsten im Exsiccator in wasserhellen, anscheinend rhombischen Blättchen, die unscharf bei 175—180° schmelzen. Der Analyse zufolge liegt das Monochlorhydrat des Diamins vor.

Ber. für  $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl$  Proc.: Cl 20.58; gef. Proc.: Cl 20.37.



Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in schwach roth gefärbten Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren fast farblos werden; dieselben sind sehr hygroskopisch und zerfliessen sofort an der Luft.

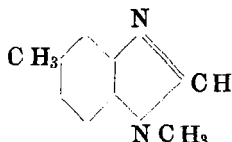
Zur Darstellung des Pikrats wurde die concentrirte alkoholische Lösung der Base mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung heiss zusammengebracht. Beim Erkalten schied sich das ziemlich schwer lösliche Pikrat in Form kleiner, gelber Krystalle ab. Schmelzpunkt  $164^{\circ}$ .

Ber. für  $C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  Proc.: N 19.77; gef. Proc.: N 19.13.

Das Oxalat, in gleicher Weise wie das Pikrat gewonnen, bildet weisse, glänzende Nadelchen, die bei  $124^{\circ}$  schmelzen.

Ber. für  $C_8H_{12}N_2 \cdot C_2H_2O_4$  Proc.: C 53.1, H 6.19; gef. Proc.: C 52.93, H 6.12.

#### Methenyl-*p*-N-methyltoluylendiamin,

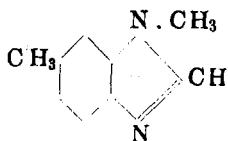


Die Base wurde mit dem Vierfachen der berechneten Menge Ameisensäure (spec. Gew. 1.2) ca. 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die dunkle Flüssigkeit zur Entfernung der überschüssigen Säure in verdünnte Sodalösung gegossen und die getrübbte Flüssigkeit ausgeäthert. Beim Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb die Formylverbindung als weisse Krystallmasse, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether in centimeterlangen, wasserhellen Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt wurde bei  $94^{\circ}$  gefunden. Der Körper ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

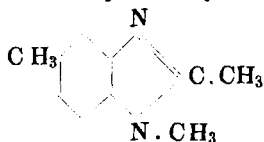
Ber. für  $C_9H_{10}N_2$  Proc.: C 73.9, H 6.8, N 19.1; gef. Proc.: C 73.6, H 7.1, N 19.0.

Ein mit dem genannten isomeres Methenylmethyltoluylendiamin wurde von O. Fischer<sup>1)</sup> gelegentlich seiner Untersuchungen über Harmin und Harmalin aus dem Methenyltoluylendiamin durch Einwirkung von Jodmethyl als ein helles, bei  $280^{\circ}$  siedendes Oel erhalten. Da im vorliegenden Falle die Frage nach der Stellung des an Stickstoff gebundenen Methyls nach der ganzen Darstellungsweise der Verbindung nicht zweifelhaft sein kann, so ergibt sich mit völliger Sicherheit, dass das früher von O. Fischer erhaltene Amidin folgende Constitution hat:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 644.

Methenyl-*m*-*N*-methyltoluylendiamin.

Aethenylmethyltoluylenamidin,



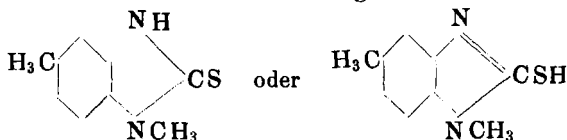
Diese Verbindung wurde in der Weise gewonnen, dass die Base ca. 4 Stunden mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht und dann die ganze Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde. Das sich dabei abscheidende Oel erstarrte nach kurzer Zeit und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die auf diese Weise erhaltenen wasserhellen, langen Nadeln schmelzen bei  $142^{\circ}$  und sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wie die Analyse zeigte, hat sich auch in diesem Falle durch secundäre Wasserabspaltung ein Amidin gebildet, dem die bereits angeführte Constitution zuzuschreiben ist.

Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2$  Proc.: C 75.0, H 7.5, N 17.5; gef. Proc.: C 75.0, H 7.2, N 17.8.

Die Base ist identisch mit der von Niementowski<sup>1)</sup> durch Reduction des Methyl-*m*-nitro-*p*-acetoluids erhaltenen.

#### *N*-Methyltoluylensulfoharnstoff.

Löst man das Diamin in Schwefelkohlenstoff, so bemerkt man eine ziemlich starke Reactionswärme, ein Zeichen, dass beide Körper leicht auf einander einwirken. Nach etwa einstündigen Erhitzen der Flüssigkeit unter Rückfluss wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Es hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln krystallisirte. Schmelzpunkt  $194^{\circ}$ . Der neue Körper ist fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Benzol und Ligroin, leichter dagegen in Alkohol. Die Verbindung ist in der Weise entstanden, dass die Base ein Molekül Schwefelkohlenstoff unter Austritt von 1 Molekül Schwefelwasserstoff aufgenommen hat, und wurde auch durch die Analyse folgende, diesem Bildungsprocess entsprechende Constitutionsformel bestätigt:



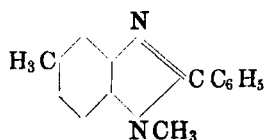
<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1878.

Ber. für  $C_9H_{10}N_2S$  Proc.: C 60.67, H 5.6, S 17.9; gef. Proc.: C 60.43, H 5.7, S 17.7.

Dieser Thioharnstoff löst sich in Natron- oder Kalilauge.

### Einwirkung von Aldehyden.

1. Berechnete Mengen der Base und Benzaldehyd wurden mit wenig Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos wurden und nunmehr bei  $126-127^{\circ}$  schmolzen. Der Analyse zufolge ist dieser Körper nicht die zweifellos intermediär gebildete Benzylidenverbindung, sondern die durch Oxydation entstandene Anhydrobase, was zudem auch durch die Beständigkeit der Verbindung beim Kochen mit Säuren bestätigt wurde. Es hat sich also gebildet das



*N*-Methylbenzenyltoluylenamidin.

Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2$  Proc.: C 81.0, H 6.3; gef. Proc.: C 80.46, H 6.8.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt über  $300^{\circ}$  liegt.

Ber. für  $(C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$  Proc.: Pt 22.5; gef. Proc.: Pt 22.7.

2. *o*-Nitrobenzaldehyd reagirt in gleicher Weise wie Benzaldehyd, indem auch hier sich gleich die Anhydrobase bildet. Allerdings bekam ich auch in diesem Falle zunächst ein roth gefärbtes Product, dasselbe ging jedoch bereits beim Liegen an der Luft und vollends beim Umkrystallisiren aus Alkohol in einen hellgelben Körper über, der bei  $152-153^{\circ}$  schmilzt. Das zunächst erhaltene rothe Product, welches vermuthlich die Benzylidenverbindung ist, zeigte keinen constanten Schmelzpunkt, es fing bereits bei  $78^{\circ}$  an zu schmelzen.

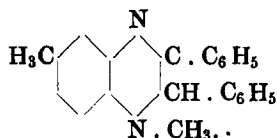
Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O_2$  Proc.: C 67.42, H 4.87, N 15.73; gef. Proc.: C 67.4, H 5.3, N 15.9.

3. Auch Paranitrobenzaldehyd lieferte eine Anhydrobase. Braune Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O_2$  Proc.: C 67.42, H 4.86, N 15.73; gef. Proc.: C 67.4, H 4.8, N 15.9.

4. Das durch Condensation des Diamins mit Salicylaldehyd resultirende Product bildet, aus Alkohol krystallisirt, glänzende weisse Nadeln. Schmelzpunkt  $180^{\circ}$ . Die Analyse ergab Zahlen, die ebenfalls auf eine Anhydroverbindung hindeuten:

Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$  Proc. C 75.63, H 5.87; gef. Proc.: C 75.6, H 6.00.

*n*-Methyldiphenyltoludihydrochinoxalin,

Berechnete Mengen Diamin und Benzoin wurden 5 Stunden im Rohr auf ca.  $140^{\circ}$  erhitzt; die Schmelze löste sich verhältnissmässig leicht in Alkohol und erhielt ich aus dieser Lösung, die stark gelbgrün fluorescirte, das Reactionsproduct in Form eines krystallinischen gelben Pulvers. Als dieses aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt wurde, zeigte sich, dass dasselbe aus zwei ganz verschiedenen Körpern bestand. Der Hauptmenge nach grosse, durchsichtige, wohlausgebildete Prismen von gelber Farbe, daneben in geringer Menge rothe Nadeln, die leicht mechanisch von jenen getrennt werden konnten. Leider war die Menge der letzteren, die bei  $130^{\circ}$  schmolzen, so gering, dass ich auf eine nähere Untersuchung verzichten musste. Das Hauptproduct erwies sich als das erwartete Dihydrochinoxalin und zeigte alle die für diese Körperklasse charakteristischen Eigenschaften: prächtige, gelbgrüne Fluorescenz der Lösungen, rothe Farbe der Salze, Unbeständigkeit derselben in Wasser u. s. w. Es schmilzt scharf bei  $135^{\circ}$ .

Ber. für  $C_{22}H_{20}N_2$  Proc.: C 84.62, H 6.41, N 8.97; gef. Proc.: C 85.07, H 6.2, N 9.0.

Oxydation des *n*-Methyldiphenyltoludihydrochinoxalins.

Fügt man zu der mit etwas Salzsäure versetzten heissen, alkoholischen Lösung des Dihydrochinoxalins wässrige Eisenchloridlösung bis zum Verschwinden der rothen Farbe, so scheidet sich beim Erkalten, namentlich bei Zusatz eines grösseren Ueberschusses an Eisenchlorid, das Eisensalz der durch Oxydation entstandenen Azoniumbase in Form gelber, glänzender Nadeln aus. Dieselben zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $118^{\circ}$ .

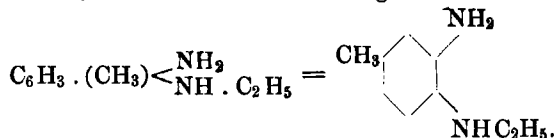
Beim Versuch, aus diesem Salz die Base zu gewinnen, wurde immer ein gelbes, zähes Oel erhalten, dass trotz aller Bemühungen nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; jedoch zeigte dasselbe Eigenschaften, die ganz denen der bisher bekannten Azoniumverbindungen entsprechen: die Lösungen fluoresciren intensiv gelbgrün, die Salze sind in Wasser beständig und zeigen die sauren Lösungen bei hinreichender Verdünnung ebenfalls die genannte Fluorescenzerscheinung. Ein Versuch, die gewünschte Azoniumbase durch directe Condensation des Diamins mit Benzil<sup>1)</sup> zu erhalten, war von keinem besseren Erfolge begleitet. Jedoch erhielt ich auch hier bei Zusatz

<sup>1)</sup> Witt, diese Berichte 20, 1183.

von Eisenchlorid zur salzsauren Lösung des entstandenen Productes ein mit dem oben beschriebenen, völlig identisches Eisensalz.

9. *p*-Aethyl-*o*-toluylendiamin.

(Bearbeitet von Fr. Schilling.)



Dasselbe wurde aus dem *m*-Nitro-*p*-Toluidin nach der allgemeinen Darstellungsweise der Diamine aus Nitroamidverbindungen erhalten. Zur Einführung der Aethylgruppe wurden 20 g des Ausgangsmaterials mit der berechneten Menge Jodäthyl im Einschlussrohr 12 Stunden im Wasserbad erhitzt. Hierbei entsteht zunächst das jodwasserstoffsaure Salz des *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidins. Die Jodwasserstoffsäure wurde mit Natronlauge neutralisirt und die freie Base mit Aether aufgenommen. Letztere wurde mit salpetriger Säure behandelt und das erhaltene Nitrosamin, welches in schönen rothen Nadeln krystallisirt, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das *p*-Aethyltoluylendiamin übergeführt.

Das *p*-Aethyltoluylendiamin ist bereits vor einigen Jahren von Gattermann<sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben worden.

Es krystallisirt in grossen weissen Blättern, ist wie die meisten Diamine sehr empfindlich gegen Luft und Licht und färbt sich unter dem Einfluss derselben sehr bald dunkelviolett bis schwarz.

Die Base ist in den meisten organischen Lösungsmitteln so ausserordentlich leicht löslich, dass sie, abgesehen von der oben erwähnten grossen Zersetzlichkeit, nur unter bedeutenden Verlusten aus denselben umkrystallisirt werden kann. Dagegen ist sie schwer löslich in Schwefelwasserstoffwasser, aus welchem sie nach den Angaben Gattermann's umkrystallisirt und in reinen weissen Blättern vom Schmelzpunkt 55° erhalten wurde.

Salzaures *p*-Aethyltoluylendiamin,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl}$ .

Die Base wurde in Aether gelöst und zu dieser Lösung alkoholische Salzsäure gegeben. Nach einiger Zeit schied sich das Chlorhydrat in Gestalt schwach rothgefärbter, zu Rosetten vereinigter Krystalle aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, resultirte ein rein weisses Product vom Schmelzpunkt 176°.

Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl}$  Proc.: Cl 19.03; gef. Proc.: Cl 19.00.

Oxalsaures *p*-Aethyltoluylendiamin,  $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , wird erhalten, wenn man die alkoholischen Lösungen der Base und der Oxalsäure heiss zu einander giebt und noch kurze Zeit auf dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1482.

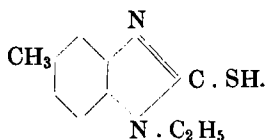
Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Oxalat in kleinen weissen Nadeln ab. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich. Schmelzpunkt  $151^{\circ}$ .

Ber. für  $(C_9H_{14}N_2)_2C_2O_4H_2$  Proc.: C 61.54, H 7.69; gef. Proc.: C 61.50, H 7.55.

#### Sulfoharnstoff.

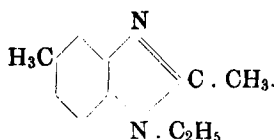
Erhitzt man die alkoholische Lösung des *p*-Aethyltoluylendiamins mit Schwefelkohlenstoff etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so scheiden sich schon beim Erkalten beträchtliche Mengen des unter Schwefelwasserstoffentwicklung gebildeten Reactionproductes in schwach gelb gefärbten Nadeln ab. Nach Beendigung der Reaction wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff verjagt und der Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt in weissen, seideglänzenden, asbestartigen Nadeln, schmilzt bei  $139^{\circ}$  und ist beständig gegen verdünnte Mineralsäuren.

Die Verbindung löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Sie besitzt also saure Eigenschaften und kann daher als eine Anhydroverbindung der Thiokohlensäure aufgefasst werden:



Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2S$  Proc.: N 14.62, S 16.66; gef. Proc.: N 14.89, S 16.61.

#### Aethenyläthyltoluylendiamin,

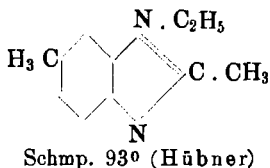


Die Base wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, wobei eine intensiv dunkelrothe Färbung und starke Wärmeentwicklung auftrat. Die Lösung wurde noch kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht und alsdann in Wasser gegossen. Nachdem die überschüssige Säure durch Soda abgestumpft worden war, schied sich die Base als braun gefärbtes Oel aus, welches nach kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Letztere wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

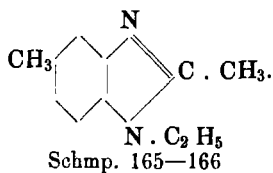
Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroin. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, aus Benzol-Ligroin in grossen, wasserhellen Säulen vom Schmelzpunkt  $165-166^{\circ}$

Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2$  Proc.: C 75.86, H 8.04; gef. Proc.: C 75.95, H 8.05.

Hübner<sup>1)</sup> erhielt ebenfalls ein Aethenyläthyltoluylenamidin durch Aethylirung des Aethenyltoluylenamidins, welches aber ganz abweichende Eigenschaften hat, z. B. einen um  $70^\circ$  niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Es geht daraus hervor, dass in dem Hübner'schen Amidin die an Stickstoff gebundene Methylgruppe in Metastellung zum Methyl des Toluylendiamins stehen muss, dasselbe also mit dem von mir erhaltenen isomer ist.



während die von mir erhaltene Base die folgende Constitution besitzt:



Einwirkung von Aldehyden auf *p*-Aethyl-*o*-toluylendiamin.

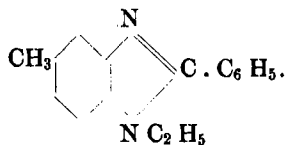
1. Benzaldehyd und *p*-Aethyltoluylendiamin reagiren in molekularer Menge in wenig Alkohol gelöst unter starker Wärmeentwicklung auf einander und die anfangs violettgefärbte Lösung geht in gelb über. Man erwärmt noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und fügt dann noch etwas Alkohol zu. Während des Erkaltes scheidet sich das Condensationsproduct in kleinen gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln ab, welche aus Lignoïn umkrystallisirt, weisse lange Spiesse ergaben. Der Analyse gemäss ist die weisse Verbindung durch Austritt von Wasser und Oxydation zweier Wasserstoffatome entstanden, während die intermediäre Dihydroverbindung nicht gefasst werden konnte.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwerlöslich in Aether, Lignoïn und sehr schwer in Wasser. Verdünnte Mineralsäuren bewirken keine Zerlegung, sondern nur Salzbildung.

Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2$  Proc.: C 81.3 H 6.8 N 11.8; gef. Proc.: C 80.4 H 7.4 N 11.7.

Dieser Base kommt demgemäss das folgende Bild zu:

<sup>1)</sup> Hübner, Ann. d. Chem. 210, 351.



**Platindoppelsalz.** Die salzsaure alkoholische Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben pulverigen Niederschlag ab, welcher aus Alkohol in schönen goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten wurde.

Ber. für  $(C_{16}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$  Proc.: Pt 22.0; gef. Proc.: Pt 21.97.

2. Orthonitrobenzaldehyd vereinigt sich mit der Aethylbase in derselben Weise wie Benzaldehyd. Man erhält die Verbindung in Form kleiner gelber, warzenförmig vereinigter Nadeln, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Schöne gelbe Krystalle bei  $170^\circ$  schmelzend, leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Ligoïn und unlöslich in Wasser. Gegen Mineralsäuren ist der Körper beständig.

Ber. für  $C_{16}H_{15}N_3O_2$  Proc.: C 68.3 H 5.3 N 14.9; gef. Proc.: C 67.7 H 6.2 N 14.8.

3. Paranitrobenzaldehyd vereinigt sich ebenfalls leicht und glatt unter Wasseraustritt mit *p*-Aethyl-*o*-toluylendiamin in concentrirter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Die anfangs violette Farbe geht nach und nach in Roth über. Beim Erkalten schieden sich schöne rothe seidglänzende Nadeln aus. Dieselben stellen die inter-

mediäre Benzylidenverbindung dar.

Werden die rothen Krystalle jedoch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, so gehen sie unter Verlust von Wasserstoff in gelbe, derbe Nadeln vom Schmp.  $176^\circ$  über. Dieselben sind gegen Mineralsäuren beständig. Sie lösen sich schwer in Benzol und Ligoïn, gar nicht in Wasser, sind dagegen in heissem Alkohol und Aether leicht löslich.

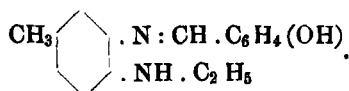
Ber. für  $C_{16}H_{15}N_3O_2$  Proc.: C 68.3 H 5.3 N 14.9; gef. Proc.: C 67.7 H 6.0 N 14.8.

4. Lässt man Salicylaldehyd auf *p*-Aethyltoluylendiamin einwirken, so erhält man einen intensiv gelbgefärbten Körper. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, wurde derselbe in langen, goldgelben Nadeln erhalten, die bei  $78^\circ$  scharf schmelzen.

Diese Verbindung, die in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Ligoïn schwer löslich ist, zeigt nicht die Beständigkeit der Anhydrobasen. Sie wird vielmehr durch verdünnte Mineralsäuren wieder in ihre Componenten zerlegt; sie verhält sich also ganz wie eine Benzylidenverbindung und muss als solche aufgefasst werden.



Ihre Constitutionsformel wäre demnach:



Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: C 75.59 H 7.08 N 11.02; gef. Proc.: C 75.25 H 7.47 N 11.15.

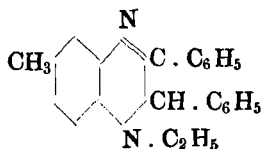
Erhitzt man eine alkoholische Lösung dieser Benzylidenverbindung mit Quecksilberoxyd längere Zeit am Rückflusskühler, so verschwindet die gelbe Farbe vollständig und man erhält aus dieser Lösung kleine, wasserhelle Krystalle, welche aus Benzol-Ligroin in gut ausgebildeten Nadeln krystallisiren.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroin.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 112 und 116° C.

Verdünnte Mineralsäuren vermögen den Körper nicht zu spalten, so dass man wohl annehmen muss, dass unter dem oxydirenden Einfluss des Quecksilberoxyds die Benzylidenverbindung in eine Anhydrobase übergeführt worden ist.

#### N-Aethylphenyldihydrotoluchinoxalin,



5 g *p*-Aethyltoluylendiamin wurden mit der berechneten Menge Benzoin im Einschlussrohr 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Dabei scheidet sich das Reactionsproduct in kleinen gelben Krystallen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein waren.

Der Körper fluorescirt in verdünnter alkoholischer oder Benzollösung prächtig gelbgrün. Mit concentrirten Säuren bildet er tief roth gefärbte Salze, die auf Zusatz von Wasser dissociiren. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt er in kleinen gelben Blättchen, aus Benzol-Ligroin in grossen, derben Säulen. Schmelzpunkt 129°.

Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2$  Proc.: C 84.66, H 6.74, N 8.58; gef. Proc.: C 84.69, H 6.65, N 8.64.

#### Oxydation des Aethylphenyldihydrotoluchinoxalins mit Eisenchlorid.

Zu der heissen alkoholischen Lösung des Dihydrochinoxalins giebt man einige Tropfen Salzsäure und fügt dann so lange Eisenchloridlösung hinzu, bis die rothe Farbe der Lösung in Gelb um-

schlägt. Man giebt dann noch einen kleinen Ueberschuss von Eisenchlorid zu, bis eine schwache Trübung entsteht, und lässt auf dem Wasserbade erkalten. Man erhält eine eisenhaltige Verbindung, welche in prächtigen, gelben, quadratischen Blättchen krystallisirt. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 155—160° C.

Um aus diesem Eisensalz die Base der bei der Oxydation sich bildenden Azoniumverbindung zu erhalten, wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die prächtig gelbgrün fluorescirende, ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes, zähflüssiges Oel, das auf keine Weise in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Die Base bildet mit Mineralsäuren beständige Salze, die in verdünnter, neutraler Lösung schön grüngelb fluoresciren, und entspricht auch im Uebrigen das Verhalten der Base vollständig dem der bisher bekannten Azoniumverbindungen. — Schliesslich wurde noch versucht, ob sich bei der Einwirkung von Benzil auf Aethyltoluylendiamin, bei welcher sich nach den Untersuchungen von Witt dieselbe Azoniumbase bilden muss, ein besser krystallisirendes Product gewinnen liesse. Der Versuch ergab ganz dasselbe Resultat: auch hier ein gelbes, zähes Oel, das im Uebrigen genau dieselben Eigenschaften zeigte wie das vorhin beschriebene.

#### 41. Richard Meyer: Ueber einige Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Körper der Fluoresceingruppe habe ich auch einige Beobachtungen über die Einwirkung der Phtalsäure auf Phenole gemacht, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

##### Phtalylchlorid und $\beta$ -Naphthol.

Schon früher ist mitgetheilt worden, dass Phtalylchlorid und  $\beta$ -Naphthol auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwicklung auf einander einwirken<sup>1)</sup>. Das Product ist eine indifferente Substanz, welche durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge von den unverändert gebliebenen Antheilen der reagirenden Körper getrennt, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1414.