

Oesterreich, Paul R., Tieckstr. 6 I, Berlin N. (durch
J. Pinnow und G. Pistor);

Frank, F., Apotheker, Cuxhafenerstr. 2 III, Berlin NW.
(durch C. D. Harries und F. Fogh).

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

605. Hugo Weil: Condensationen mit Formaldehyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften
zu München.]

(Eingeg. am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte von S. 2321 veröffentlicht Hr. M. Schöpff eine Mittheilung unter obigem Titel, in welcher er u. A. nachweist, dass dem von mir aufgefundenen und seiner Zeit den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld zur Patentirung überlassenen neuen Dinitrodiphenylmethan die Constitution eines Di-*m*-nitrodiphenylmethans zukommt.

Im Anschluss an diese Publication möchte ich mir erlauben mitzutheilen, dass ich bereits vor einiger Zeit aus andern Gründen bezüglich des in der gleichen Patentschrift beschriebenen und in vorzüglicher Ausbeute erhaltlichen Einwirkungsproductes von Formaldehyd auf *p*-Nitrotoluol zu einem ähnlichen Resultate gekommen bin.

Die betreffenden Versuche sind in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. Tietze ausgeführt worden.

Die Condensation des Formaldehyds mit dem Nitrotoluol erfolgt schon in der Kälte; so hatten sich z. B. nach 8tägigem Stehen der Componenten in einer Lösung von 7 Theilen 66^o Schwefelsäure 60 pCt. des angewandten Nitrotoluols an reinem Ditolylmethanderivat aus der concentrirten schwefelsauren Lösung ausgeschieden.

Es lag zunächst die Annahme nicht fern, dass die Einwirkung des Aldehyds in *o*-Stellung zur Nitrogruppe erfolgen würde; in diesem Falle musste das so entstandene Dinitroditolylmethan ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die Darstellung homologer Acridine bilden.

Demgemäss haben wir dieses Dinitroditolylmethan der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen und dann die Reductionsflüssig-

keit durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Man erhält dann beim Eindampfen eine Krystallisation des salzsauren Salzes, aus welchem in der üblichen Weise die Base hergestellt wurde.

Dieselbe ist ein gut krystallisirender, farbloser Körper vom Schmp. 98—100° (T).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2$.

Procente: N 12.5.

Gef. » » 12.3.

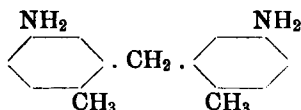
Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehende Diacetylverbindung schmilzt bei 270°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Procente: N 9.0.

Gef. » » 9.3.

Das gewonnene Diamidoditolylmethan konnte selbst durch 36stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160° nicht in ein Acridinderivat übergeführt bezw. keine Ammoniakabspaltung bewirkt werden, sondern es blieb unverändert. Man muss daher annehmen, dass der Methankohlenstoff sich in Metastellung zu den Amidgruppen befindet.



Die Base lässt sich in normaler Weise diazotiren und hierauf zu Azofarbstoffen kuppeln, die indessen kein Interesse beanspruchen.

Diphenylmethan-*m*-dicarbonsäure.

Bezüglich dieser von Schöpff¹⁾ zuerst publicirten Verbindung sei es mir gestattet mitzuthemen, dass ich den Schmelzpunkt der mir schon seit längerer Zeit bekannten Säure etwas höher gefunden habe, als dies Schöpff angiebt. Die aus Alkohol umkrystallisirte (nicht durch Wasser gefällte) Säure begann erst gegen 240° zu erweichen und schmolz dann bei 254° plötzlich zu einer Flüssigkeit zusammen, so dass ich sie auf Grund des Schmelzpunktes allein noch nicht als verschieden von der bekannten *o*-Dicarbonsäure (Schmp. 254°) betrachten würde, zumal sie mit der letzteren die ausserordentlich grosse Löslichkeit in Alkohol gemein hat; dasjenige, was hauptsächlich dazu bestimmen muss, Schöpff's Ansicht beizupflichten, ist der Umstand, dass es nicht gelingt, die von Graebe und Juillard²⁾ bewerkstelligte Ueberführung der *o*-Dicarbonsäure in Anthracenderivate, bezw. die dabei beobachteten Farbenreactionen mit der neuen Säure auszuführen. Ich erlaube mir noch, darauf aufmerksam zu machen, dass es zum Zwecke der Darstellung dieser Säure vortheilhaft ist, den Formaldehyd zuvor mit so viel concentrirter Schwefelsäure zu vermischen, dass beim

1) loc. cit. S. 2324.

2) Ann. d. Chem. 242, 254.

Vereinigen mit der concentrirten schwefelsauren Lösung der Benzoesäure kein Erwärmen mehr stattfindet. Es krystallisirt dann manchmal beim Stehen die neue Dicarbonsäure aus der concentrirten schwefelsauren Lösung (7 Theile reine Schwefelsäure) im Zustande grosser Reinheit aus. Aber auch eine sehr stark verunreinigte Säure kann man, einfacher als dies Schöpff angiebt, rein erhalten, indem man sie mit angeschlammter Kreide digerirt, wobei man eine wasserhelle Lösung des Calciumsalzes erhält, während die Verunreinigungen im Niederschlag bleiben.

606. Hugo Weil: Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Erwärmt man eine Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit verdünnten Mineralsäuren mehrere Tage auf dem Wasserbade, oder kocht man dieselbe ebenso lange am Rückflusskühler, so bemerkt man, dass die für dieses Hydrol charakteristische Blaufärbung seiner heissen essigsäuren Lösung bei verschiedenen Proben schwächer und schwächer wird und zuletzt nahezu verschwindet.

Fällt man dann die saure Lösung mit Alkali, so erhält man einen zunächst schmierigen, später fest werdenden Niederschlag, und es tritt der Geruch nach methylirten Anilinen auf; bei Anwendung grösserer Mengen des Hydrols kann man einipe Tropfen der letzteren durch Wasserdampf übertreiben.

Aus dem Niederschlag konnte ich bis jetzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur Leukoviolet isoliren, welches an seinem Schmelzpunkt und seiner Ueberführbarkeit in Methylviolet durch alkoholische Chloranillösung erkannt wurde.

Die Ursache der Entstehung dieser Leukobase wird sogleich ersichtlich werden. Kocht man nämlich den ursprünglichen durch Alkali erzeugten Niederschlag mehrmals mit Wasser aus, so lässt sich aus den Filtraten durch Aether ein Körper isoliren, der sich nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt (gef. 74°) als *p*-Dimethylamidobenzaldehyd¹⁾ erweist.

Analyse: Ber. für C₉H₁₁ON.

Procente: C 72.5, H 7.3.
Gef. » » 72.3, » 7.2.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1520; 19, 365.