

Das Kaliumsalz löst sich in Wasser leicht mit wenig intensiver, gelber Farbe auf. Natronlauge fällt die wässrige Lösung sehr leicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure und mit Eisenvitriol und Ammoniak entsteht eine schwer lösliche, diazotirbare Amidosäure, welche verschieden von Diamidostilbendisulfosäure ist.

Die Umwandlung in färbende Stilbenderivate erfolgt bei mässiger Temperatur und mit concentrirter Lauge nur sehr langsam, wesentlich rascher beim Kochen mit verdünnter Lauge.

Bei der successiven Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge tritt zugleich Bildung von Stilbenfarbstoffen oder Reduction der letzteren ein. Die so erhaltenen Orangefarbstoffe liefern bei der Reduction Diamidostilbendisulfosäure.

Weitere Mittheilungen über den Gegenstand werden folgen.

92. Franz Feist und Hugo Arnstein: Ueber phenylirte Aethylendiamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt von F. Feist.)

Ein Referat im letzten Hefte dieser Berichte machte uns auf eine vorläufige Mittheilung Purgotti's (in der Gazz. chim. 24, [2] 427) über die Reduction der Aminonitrile aufmerksam. Durch Behandeln des Cyanbenzylamins, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH_2$, mit Zinn und Salzsäure hat Purgotti eine ölige Base erhalten, die er auf Grund der Analyse des Platinsalzes und einer Stickstoffbestimmung der Dibenzoylverbindung (N gef. 8.01, ber. 8.13) als Phenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2NH_2$, anspricht.

Anschliessend an die von Feist¹⁾ ausgeführte Darstellung des Diphenyläthylendiamins durch Reduction der Benzildioxime ist der Eine von uns (Arnstein) seit längerer Zeit damit beschäftigt, die phenylirten 1,2-Diamine zu charakterisiren und namentlich zu untersuchen, welchen Einfluss die Gegenwart von Phenylgruppen auf die Condensationsfähigkeit der Diamine zu ringförmigen Complexen ausübt. Wir bedurften daher auch des Phenyläthylendiamins und haben dasselbe vor geraumer Zeit durch Reduction des Phenylglyoxims mit Natrium und Alkohol dargestellt.

Die freie Base ist eine hellgelbe, alkalisch riechende Flüssigkeit, die bei Winterkälte nicht erstarrt, bei 243 — 246° siedet und viel stärker Kohlensäure anzieht als das Diphenyläthylendiamin.

¹⁾ Diese Berichte 27, 213.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2$.

Procente: N 20.58.

Gef. » » 20.36.

Sie ist leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht in Wasser, aus welchem sie nur durch sehr starken Alkalizusatz ölig ausgeschieden werden kann.

Das Carbaminat fällt beim Einleiten von Kohlensäure in die Aetherlösung der Base als reinweisses Pulver aus, welches bei 155° unter Gasentwicklung schmilzt.

Das Pikrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot (C_6H_2(NO_2)_3OH)$, scheidet sich beim Versetzen des Carbaminats mit Pikrinsäurelösung allmählich in gelben, körnigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 160° ab. Es ist löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich ferner in Aether und Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_5O_7$.

Procente: N 18.86.

Gef. » » 18.89.

Durch Behandeln der Base mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode entsteht die Dibenzoylverbindung, $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$,

$CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$,

in Form eines weissen, körnigen, in Aether und kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Benzol, heissem Wasser und Eisessig ziemlich leicht löslichen Pulvers vom constanten Schmelzpunkt 217° . Purgotti erhielt ein Benzoylirungs-Product, welches, aus alkoholischer Lösung wiederholt mit Wasser ausgefällt, bei 83 bis 84° schmolz. Seine Ausbeute war indess so gering, dass er nur die bereits oben angeführte Stickstoffbestimmung machen konnte. Hier ist also eine Unstimmigkeit vorhanden, die den Zweifel aufkommen lässt, ob Purgotti wirklich die gesuchte Base in Händen hatte. Der Schmelzpunkt 217° der Dibenzoylverbindung des monophenylirten Diamins entspricht in seiner Grössenordnung dem der Dibenzoylverbindung des Diphenyläthylen-diamins = 245° ¹⁾ und der Dibenzoylverbindung des Diphenyläthylen-diamins = 287° ²⁾, dagegen der von Purgotti angegebene nicht.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 76.74, H 5.81, N 8.13.

Gef. » » 76.63, 76.53, » 6.03, 5.96, » 8.19.

Trinitrodibenzoylphenyläthylendiamin entsteht beim Behandeln der Dibenzoylverbindung mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte. Es ist ein in Wasser unlösliches gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 117° .

Analyse: Ber. für $C_8H_5(NO_2)_3(NHCOC_6H_5)_2$.

Procente: N 14.61.

Gef. » » 14.66, 15.14.

¹⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 21, 2332.

²⁾ Arnstein.

Mit der Base und ihren Acylproducten sind, ebenso wie dem Diphenyläthylendiamin ¹⁾ verschiedenartige Condensationen ausgeführt worden, desgleichen die Umwandlung der Acylverbindungen in hydrirte Imidazole, worüber Näheres in der Dissertation von Arnstein und später in diesen Berichten erscheinen wird.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

93. Alb. Edinger: Ueber die Bestimmung des Schwefels und des Chlors vermittelt Natriumsuperoxyd.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Das in letzter Zeit in grosser Reinheit in den Handel gebrachte Natriumsuperoxyd eignet sich in gewissen Fällen zur Bestimmung des Chlors und Schwefels ganz vorzüglich und zwar sowohl in anorganischen wie organischen Verbindungen. Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass schon in früherer Zeit diesbezügliche Versuche von Hempel ²⁾, Clark ³⁾ ferner von Poleck ⁴⁾, Hoemel, Cassner ⁵⁾ und schliesslich neuerdings von Spüller und Callmann ⁶⁾ gemacht worden sind. Dieselben bewegten sich jedoch ausschliesslich auf anorganischem Gebiete. Durch eine Reihe von Untersuchungen habe ich nun festgestellt, dass man das Natriumsuperoxyd bei den meisten anorganischen Schwefelverbindungen, behufs Ueberführung des Schwefels in Natriumsulfat im Verein mit wenig Soda im Porzellantiegel dann ganz gut anwenden kann, wenn man keine Rücksicht auf Kieselsäure zu nehmen hat, ebenso habe ich gefunden, dass man auf diesem Wege Chlor neben Schwefel durch Ueberführung in Chlornatrium neben Natriumsulfat leicht quantitativ bestimmen kann.

Besonders verwendbar aber für alle organischen Chlor- und Schwefelverbindungen, die in alkalischer Lösung nicht flüchtig sind, hat sich das Natriumsuperoxyd in wässriger Lösung bewährt. So konnte durch Einengen von Sulfonsäuren und Mercaptanen vermittelt einer drei- bis vierprocentigen Natriumsuperoxydsolution in einem Platingefäss und Auskochen des schwach geglühten Rückstandes mit concentrirter Natriumsuperoxydlösung der Schwefel leicht in Natriumsulfat übergeführt werden. Aehnlich gestaltete sich die Be-

¹⁾ Die Spaltung des Diphenyläthylendiamins in optisch active Componenten ist ebenfalls durchgeführt worden.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 193 f. ³⁾ Journ. chem. Soc. 1893, 1, 1079 ff.

⁴⁾ Ber. d. Breslauer naturf. Gesellsch., 1. Dec. 1893.

⁵⁾ Arch. d. Pharm. 1894, 220 ff. ⁶⁾ Chem.-Ztg. 1894, 2039.