

227. Angelo Angeli: Ueber die Verwandlung des Camphers in eine isomere ungesättigte Verbindung.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In einer kürzlichst mit E. Rimini veröffentlichten Mittheilung habe ich einen Körper von der Formel

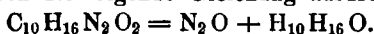


beschrieben, welcher aus Campheroxim und salpetriger Säure entsteht. Die neue Verbindung, welche in Alkalien unlöslich ist, wird durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, in der Kälte, unter Gasentwicklung zersetzt und es entsteht dabei eine ölige Flüssigkeit, die zum grösseren Theile aus einem Keton besteht. Aus dem Zersetzungsproduct lässt sich nämlich mit Hydroxylamin ein Oxim erhalten, welches bei 106° schmilzt und dieselbe Zusammensetzung



wie das Campheroxim aufweist.

Das neue Oxim bildet durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton, aus dem es entstanden ist, zurück. Dasselbe stellt eine dicke, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. Sowohl das Keton als die entsprechende Oximverbindung sind sicher ungesättigte Körper, da sie Permanganat sofort entfärben. Die Bildung des Ketons aus der anfangs erwähnten Dinitroverbindung wird sich wahrscheinlich durch die folgende Gleichung ausdrücken lassen:



Durch die vorliegende Mittheilung möchte ich mir das Studium der hier angedeuteten Reactionen vorbehalten.

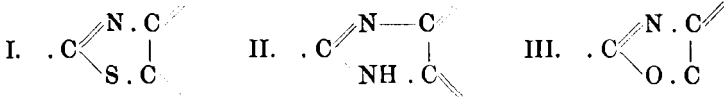
Bologna, den 2. Mai 1895.

228. Eug. Lellmann und Ludw. Ebel: Zur Kenntniss amidirter Benzenylamidophenole.

(Eingegangen am 11. Mai.)

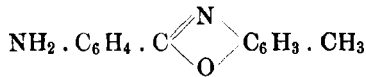
Aus den von Rich. Hailer (siehe diese Berichte 26, 2759) angestellten Versuchen über Analoga des Dehydrothiolutidins geht hervor, dass die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle zu färben, bestehen bleibt, wenn man in dem eigenthümlichen fünfgliedrigen Ringe, den das Dehydrothiolutidin und dessen Abkömmlinge, die Primulinfarbstoffe, besitzen, und auf dessen Vorhandensein diese Färbekraft wohl zurückzuführen ist, das Schwefelatom durch die NH-Gruppe ersetzt. Die Vermuthung, dass diese Fähigkeit, durch Diazotirung und Combination mit Naphtolen, Naphtolsulfonsäuren etc. substantive Farbstoffe

zu liefern, auch denjenigen Basen zukäme, welche in dem fünfgliedrigen Ringe statt des Schwefelatoms, bezüglich der Imidgruppe, ein Sauerstoff-Atom enthalten, wird durch die im Folgenden beschriebenen Versuche bestätigt. (Näheres s. gleichnamige Dissertation von Ludw. Ebel' Giessen 1895.) Es verhalten sich also die drei chromophoren Ringe:



analog.

Die beiden Basen, das *p*-Amidobenzyl-*o*-amido-*p*-kresol und das *m*-Amidobenzyl-*o*-amido-*p*-kresol



wurden gewonnen durch Reduction des *p*-Nitrobenzoesäure-*m*-nitro-*p*-kresylesters resp. des *m*-Nitrobenzoesäure-*m*-nitro-*p*-kresylesters $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3$.

I. Zur Darstellung des *p*-Nitrobenzoesäure-*m*-nitro-*p*-kresylesters wurden die berechneten Mengen von *p*-Nitrobenzoylchlorid und *m*-Nitro-*p*-kresol im Kölbchen auf 100—160° erhitzt. Der mit alkalischem Wasser ausgewaschene, aus Alkohol umkrystallisirte Ester schmilzt bei 132—133°, ist in Aether schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Er wird in fein zerriebenem Zustand in eine heisse, concentrirt salzsaure Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür nebst einem Ueberschuss an solchem eingetragen und glatt reducirt, wobei sich das Zinnchloriddoppelsalz der Base ausscheidet. Den chemischen Vorgang bei dieser Reduction des *m*-Nitro-*p*-kresyl-*p*-nitrobenzoats kann man sich in zwei Phasen getrennt vorstellen, in deren einer sich zunächst das *m*-Amido-*p*-kresol-*p*-amidobenzoat bildet, das sich sogleich durch Wasseraustritt zu dem Anhydrokörper condensirt. Entgegen den meisten Beobachtungen an Zinndoppelsalzen vermag man mittels eines Zinkstreifens und selbst Zinkstaubs aus der verdünnt alkoholischen Lösung dieses Zinndoppelsalzes das Zinkdoppelsalz nicht zu erhalten, trotzdem letzteres leicht löslich ist.

Zur Darstellung der Base wird das Zinndoppelsalz fein zerrieben, mit Alkohol befeuchtet, mit Aether übergossen und unter Erwärmen am Rückflusskühler durch gasförmiges Ammoniak glatt zerlegt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt die Base in zwei verschiedenen Krystallformen aus von den Schmelzpunkten 187 und 188°. Sublimirt zeigen beide denselben Schmp. 188°. In Alkohol und Aether ist die Base schwer löslich mit blauer Fluorescenz, in kaltem Chloroform, Benzol und Toluol ebenfalls schwer, dagegen in diesen Lösungsmitteln

heiss ziemlich leicht. Das *p*-Amidobenzyl-*o*-amido-*p*-kresol giebt diazotirt und combinirt mit β -Naphtol und mit R-Salz carmoisinrothe, säurebeständige, substantive Baumwollfarbstoffe.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}ON_2$.

Procente: C 75.00, H 5.35, N 12.50.

Gef. » » 74.59, » 5.64, » 12.65.

Dargestellt und untersucht wurden ferner das Platindoppelsalz, das schwefelsaure und das oxalsaure Salz dieser Base.

II. Der *m*-Nitrobenzoësaure-*m*-nitro-*p*-kresylester wird dargestellt, indem man zu der alkalischen wässrigen Lösung des *m*-Nitro-*p*-kresols die berechnete Menge nebst einem Ueberschuss von 15 pCt. an flüssigem *m*-Nitrobenzoylchlorid unter kräftigem Umschütteln allmählich zufließen lässt, wobei man eine Ausbeute von 85 pCt. der theoretischen Menge an Ester erhält. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 143—144°. In Alkohol ist er ziemlich schwer, in Eisessig, Aceton und Benzol sehr leicht löslich.

Er wird in derselben Weise wie der *p*-Nitrobenzoësaure-*m*-nitro-*p*-kresylester mit Zinnchlorür reducirt. Bei dieser, in der Siedehitze glatt verlaufenden Reaction scheidet sich das Zinnchloriddoppelsalz des *m*-Amidobenzyl-*o*-amido-*p*-kresols flockig aus und ist in angesäuertem Wasser löslich. Zur Abscheidung der Base wird es mit Aether übergossen und unter Erwärmen am Rückflusskühler gasförmiges Ammoniak eingeleitet, bis eine Probe der ätherischen Lösung keine anorganische Substanz mehr enthält. Das *m*-Amidobenzyl-*o*-amido-*p*-kresol ist in Alkohol und Aether schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen sublimationsfähigen Nadelchen, die bei 160½—161½° schmelzen. Beide Lösungen fluoresciren. Auch aus dieser Base erhält man durch Diazotirung und Combination mit β -Naphtol und R-Salz rothe substantive Baumwollfarbstoffe, die säurebeständig sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}ON_2$.

Procente: C 75.00, H 5.35, N 12.50.

Gef. » » 74.81, » 5.45, » 12.41.

Von Salzen dieser Base wurden das Platindoppelsalz, das schwefelsaure und das salzsaure Salz dargestellt und analysirt.