

zum Sieden, so bildet sich nur das vorstehend beschriebene Salz. Eine Umlagerung in das sulfaminsaure Salz tritt bei dieser relativ niedrigen Temperatur noch nicht ein. Es wurden daher 1 Th. Amidosulfonsäure und 6 Th. Amylamin im zugeschmolzenen Rohr 3--4 Std. auf 190—200° erhitzt. Der klare, flüssige Röhreninhalt schied auf Aetherzusatz glänzende Blättchen vom Schmp. 110° ab, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Natronlauge eine ölige Abscheidung von Amylamin. Dieses Verhalten und das Ergebniss der Analyse weisen darauf hin, dass in der Verbindung das Amylaminsalz der Amylsulfaminsäure in annähernd reinem Zustande vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{26}N_2SO_3$.

Procente: C 47.24, H 10.23, N 11.84.

Gef. » » 46.32, » 9.84, » 11.03.

616. Franz Feist und Hugo Arnstein: Ueber aromatische Homologe des Aethylendiamins.

[Mitgetheilt von Franz Feist.¹⁾]

(Eingegangen am 21. December.)

Phenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2NH_2$, und Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$, sind nebst einigen ihrer nächsten Derivate bereits kurz in vorläufigen Notizen²⁾ beschrieben worden. Im Folgenden soll zusammenhängend über unsere Versuche berichtet werden.

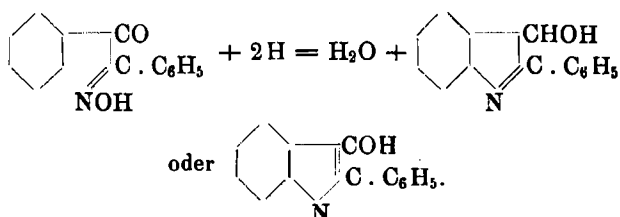
Die beiden Basen sind durch Reduction des Phenylglyoxims bezw. Benzildioxims mit Natrium und absolutem Alkohol auf ganz gleiche Versuchsart³⁾ erhalten worden. Das Diamin ist aber jeweilen nicht das einzige Product des Reductionsprocesses; vielmehr entstehen mehrere Nebenproducte, die im Falle des Diphenyläthylendiamins zum Theil näher untersucht worden sind. Wenn das Reactionsproduct mit Säure neutralisirt ist und der Alkohol mit Dampf abgeblasen wird, so geht mit diesem eine Verbindung von äusserst unangenehm indolartigem, sehr fest haftendem Geruche über, die aus äusseren Gründen noch nicht isolirt wurde. Da sie aus saurer Lösung übergeht, hat sie keinesfalls basischen Character; wahrscheinlich liegt ein

¹⁾ Ein grosser Theil der vorliegenden Angaben ist der Dissertation von Hrn. Hugo Arnstein, 1895, entnommen, die seit Juni abgeschlossen vorliegt.

²⁾ Feist, diese Berichte 27, 213; Feist und Arnstein, diese Berichte 28, 425.

³⁾ Beschrieben in diesen Berichten 27, 214.

Oxyindolderivat, vielleicht dasselbe Pr-2-Phenylindoxyl, das E. Fischer und Hütz¹⁾ aus α -Benzoïnoxim durch Wasserabspaltung erhielten, vor, welches hier in analoger Weise aus intermediär gebildetem Benzilmonoxim entstehen könnte:



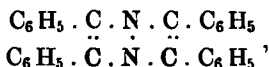
Auf vorübergehende Existenz von Benzilmonoxim beim Reducionsprocess deuten auch zwei andere Nebenproducte des Diamins, wovon eines zunächst sich nach Entfernen des Alkohols aus dem salzsauren Destillationsrückstand neben unverändertem Dioxim abscheidet. Es ist dies das Diphenyloxyäthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vom Schmp. 161°, das Zanetti²⁾ ja in der That aus Benzilmonoxim, Goldschmidt und Polonowska³⁾ aus Benzoïnoxim erhalten hatten. Es reichert sich, bei wiederholter Verwendung des wiedergewonnenen Dioxims zur Reduction, immer mehr an und drückt die Ausbeute an Diamin aus solchem Dioxim bedeutend herab. Ein Theil des Oxyamins bleibt als Base in der salzsauren Lösung, wird mit dem Diamin durch Alkali abgeschieden und kann durch die weit geringere Löslichkeit in Aether davon getrennt werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$.

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.82.

Ein geringer Theil geht in den Aether, wird aber nicht, wie das Diamin, durch Kohlensäure als Carbaminat gefällt und findet sich deshalb in dem sehr allmählich erstarrenden Syrup, der nach Entfernen des Aethers hinterbleibt. In diesem Syrup liess sich ferner, als drittes Nebenproduct, Tetraphenylpyrazin (Tetraphenylaldin):



nachweisen, durch seine grössere Löslichkeit in Ligroïn vom Diphenyloxyäthylamin trennen und aus Eisessig krystallisirt rein erhalten (Schmp. 244°).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$.

Procente: N 7.28.

Gef. » » 7.47.

¹⁾ Diese Berichte 28, 585.

²⁾ Diese Berichte 24, Ref. 153.

³⁾ Diese Berichte 20, 492.

Niemals wurde unter den Nebenproducten das kürzlich von E. Erlenmeyer jr.¹⁾ und von Söderbaum²⁾ gleichzeitig entdeckte optisch isomere Isodiphenyloxyäthylamin, Schmp. 128°, beobachtet, während man, der Theorie gemäss, bei einer Reaction, bei welcher die Asymmetrie zweier Kohlenstoffatome erzeugt wird, mindestens zwei Isomere (die racemische und die Mesoform, deren es hier zwei giebt) erwarten sollte.

Das Diphenyläthylendiamin besitzt wie die Weinsäure zwei asymmetrische mit den gleichen Substituenten verbundene Kohlenstoffatome, und zwar wird die Asymmetrie beider beim Bildungsvorgang des Diamins erst hervorgebracht. Es konnte sich demgemäss auch hier sowohl die Traubensäure- als die Mesoweinsäure-Modification gebildet haben, und es war daher von Interesse, die Spaltung des Diamins in optische Antipoden zu versuchen, um so mehr, als einfache (carboxylfreie) Basen mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen bis dahin nicht derartig zerlegt worden waren. Es lag die racemische Form vor, denn die Trennung gelang durch fractionirte Krystallisation des Bitartrats aus mässig warmem Wasser³⁾, und zwar besteht die schwerlösliche Fraction aus dem Bitartrat der Linksbase, während das Salz der Rechtsbase sich in den syrupförmigen Mutterlaugen am andern Ende der Fractionsreihe anreichert.

Es hält deshalb sehr schwer, die Trennung der activen Basen vollkommen bis zu numerischer Gleichheit ihrer specifischen Drehungsgrössen durchzuführen, indess ist sie wenigstens ziemlich nahezu gelungen, denn die höchsten erzielten specifischen Drehungswerthe betragen in Aetherlösung

$$\begin{aligned} \text{für Linksbase: } (\alpha)_D &= -128^\circ, \\ \text{für Rechtsbase: } (\alpha)_D &= +134.8^\circ, \quad \text{bei etwa } 15^\circ. \end{aligned}$$

$(\alpha)_D$ wurde aus der Formel $(\alpha)_D = \frac{a \cdot 100}{c \cdot l}$ berechnet. Die Concentration (c) der durch Zersetzen des Bitartrats mit Alkali und Ausäthern erhaltenen Aetherlösung wurde, nach beobachteter Drehung, so ermittelt, dass 10 cm aus dem Polarisationsrohr mit der Pipette entnommen und in überschüssige verdünnte Salzsäure von bekanntem Gehalt eingetragen und der Säureüberschuss zurücktitrirt wurde.

Es lag nun nahe, durch Diazotirung des racemischen Diphenyläthylendiamins zu entscheiden, welches der beiden bekannten Hydrobenzoïne ebenfalls racemisch und welches die inactive Mesoform darstellt. Leider verläuft die Umsetzung des Diamins mit salpetriger Säure nichts weniger als glatt, indem als Hauptproduct Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CHO$, aus dem erwarteten Hydrobenzoïn durch Umlagerung

¹⁾ Diese Berichte 28, 1866.

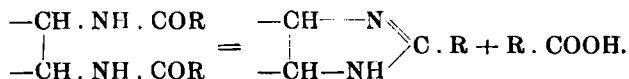
²⁾ Diese Berichte 28, 2522.

³⁾ Beim Kochen der Salzlösung tritt leicht wieder Racemisirung ein.

und Wasserabspaltung entsteht. Nur unter bestimmten Versuchsbedingungen gelingt es, zwei Verbindungen in sehr kleiner Menge zu fassen, von denen die eine identisch mit dem Isodiphenyloxyäthylamin Erlenmeyer's (Schmp. 128^o) ist, während die andere, stickstofffreie, als Isohydrobenzoïn, wenn auch nicht in ganz reinem Zustand, angesprochen werden muss. Demnach wäre also Isohydrobenzoïn das racemische Diphenylglycol, zu welchem Resultat auch Erlenmeyer auf anderem Wege gelangte. Und ebenso ist Isodiphenyloxyäthylamin — für das hiermit also eine neue Bildungsweise zu verzeichnen ist — der racemischen Serie zuzuzählen, während das länger bekannte Isomere, Schmp. 161^o, zwei in verschiedenem Sinne, aber ungleich stark drehende Kohlenstoffatome enthält, da sie nur drei gemeinsame Substituenten besitzen, der vierte (NH₂ resp. OH) verschieden ist.

Von den beiden phenylirten Aethylendiaminen wurden zur näheren Charakterisirung verschiedenartige Derivate dargestellt (s. unten), besonders solche unter Benutzung der Amidgruppen zu Ringschliessungen. Es geschah dies in der Absicht, festzustellen, ob die Gegenwart einer oder zweier Phenylgruppen im Aethylendiamin dessen Fähigkeit, extramolekulare Condensationen einzugehen, herabsetzt oder gar aufhebt, gerade so wie dies für intramolekulare Reactionen von verschiedenen Forschern häufig constatirt worden ist¹⁾. In der That erschweren die Phenylgruppen, mit ihrer Anzahl steigernd, die Condensationsprocesse in vielen Fällen, von denen nur einige hier herausgegriffen werden mögen²⁾. Während Aethylendiamin mit Oxaläther glatt das entsprechende Oxamid liefert³⁾, giebt Diphenyläthylendiamin in der Kälte lediglich ein Additionsproduct mit zwei Molekülen Oxaläther, während in der Wärme gleiche Moleküle Diamin und Oxaläther unter Abspaltung von einem Mol. Wasser zusammentreten. —

Besonders interessant war der Verlauf der Umwandlung der diacylirten Basen in Dihydroimidazole (-glyoxaline):



Beim Aethylendiamin selbst lässt sich der Process sowohl durch Destillation der Diacylverbindungen, oder durch Erhitzen für sich oder im Salzsäurestrom⁴⁾ leicht ausführen, während bei den phenylirten

¹⁾ Hjelt, diese Berichte 24, 1246; 25, 3173; 26, 1925, Hantzsch und Miolati, Zeitschr. phys. Chem. 11, 737, diese Berichte 26, 1689; Miolati, Att. Lincei 1894, I, 515, 597.

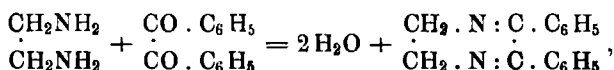
²⁾ Eingehenderes siehe in H. Arnstein's Dissertation und theilweise im experimentellen Theil.

³⁾ Hofmann, diese Berichte 5, 247.

⁴⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 21, 2333.

Basen nur letztere Methode bei gleichzeitig höheren Temperaturen anwendbar ist. Phenyl- und Diphenyläthylendiamin nehmen, in Bezug auf diese Reaction, eine Mittelstellung ein zwischen den aliphatischen und den echten aromatischen Orthodiaminen. Sie liefern, wie jene, in freier Form mit Essigsäure, Acetanhydrid oder Acetylchlorid behandelt, stets nur Acetylverbindung, und beim Erhitzen derselben (ev. im Salzsäurestrom), wie gesagt, Anhydrobasen, während die aromatischen *o*-Diamine ja so leicht, schon beim Kochen mit organischen Säuren in die resp. Amidine übergehen. Andererseits besteht eine Aehnlichkeit unserer Basen mit den aromatischen Orthodiaminen darin, dass die daraus erzeugten Anhydrobasen in Wasser unlöslich sind, im Gegensatz zu den aus fetten Diaminen erzielten Dihydroglyoxalinen.

Schliesslich ein Wort über die aus den Basen mit 1.2-Diketonen erzeugten Pyrazine. Aus den eingehenden Untersuchungen von Mason ¹⁾ ergibt sich, dass das Benzil mit den fetten 1.2-Diaminen in normaler Weise zu 2.3-Dihydropyrazinen zusammentritt:



während Phenanthrenchinon und höhere Diketone, welche die beiden Ketongruppen ringförmig gebunden enthalten, im ersten Reactionsstadium sehr labile, schwer fassbare biscundäre Dihydropyrazine $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \quad | \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ unter Wanderung von 2 Wasserstoffatome vom

Kohlenstoff an Stickstoff liefern, die mit grösster Leichtigkeit jedoch diese zwei Wasserstoffatome abspalten, so dass echte Pyrazinderivate als Endproducte der Reaction entstehen. Beruht diese Eigenschaft der genannten höheren Diketone wirklich in ihrem ausgeprägter aromatischen, complexeren Charakter, gegenüber dem Benzil, so sollte durch den Eintritt von Phenylgruppen auch in das fette Diamin die Neigung zur Bildung nicht hydrirter Pyrazine — also unter Wasserstoffabspaltung — gesteigert werden. Mit anderen Worten: die Häufung von Benzolkernen in den Componenten bedingt, dass der fette Diaminrest sich nicht intact als solcher zu condensiren vermag, sondern dass Wasserstoffwandung bezw. -abspaltung zum Gelingen der Azinringschliessung nothwendig wird.

Unsere Versuche bestätigen das, indem die Monophenylbase mit Benzil noch ein normales Dihydroderivat, mit Phenanthrenchinon ein nichthydrirtes Pyrazin liefert, dagegen die Diphenylbase mit beiden genannten Diketonen Körper der letzteren Kategorie erzeugt.

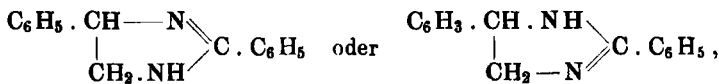
¹⁾ Diese Berichte 19, 112; 20, 267; Journ. chem. Soc., s. auch Strache, diese Berichte 21, 2365.

Nachstehend seien die experimentellen Daten kurz zusammengestellt.

Phenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2NH_2$.

Zur Darstellung dieser Base verfährt man, wie dies früher¹⁾ für Diphenyläthylendiamin angegeben ist, nur empfiehlt es sich, die vierfache theoretische Menge Natrium successive in Scheiben in die kochende eitelalkoholische Phenylglyoximlösung einzutragen. Die Bildung eines Oxyamins wird so ganz umgangen; die Ausbeute beträgt 13 g Carbaminat aus 15 g Phenylglyoxim. Ueber die Eigenschaften des freien Diamins sowie ihres Carbaminats, des Pikrats, der Dibenzoylverbindung und deren Trinitroderivat ist schon berichtet worden²⁾.

Aus der Dibenzoylverbindung entsteht durch Erhitzen im Salzsäurestrom auf 240^0 deren Anhydrobase, das 1.4-Diphenyldihydroglyoxalin (Diphenyldihydroimidazol)



neben Benzoësäure.

Die schwarzbraune, in der Kälte erstarrende Reaktionsmasse wird mit Wasser ausgekocht, die salzsaure Lösung von Benzoësäure abfiltrirt, alkalisch gemacht und der ausfallende flockige Niederschlag in Aether aufgenommen, der das Imidazol als gelbliche, dicke, übelriechende Masse hinterlässt. Aus Ligroïn krystallisirt es in harten, durchsichtigen, farblosen Prismen. Schmp. 78^0 .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$.

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.76.

Diacetylphenyläthylendiamin scheidet sich, nach längerem Kochen des Carbaminats des Diamins mit Essigsäureanhydrid, Eingiessen in Wasser und langem Stehen, in 2—3 cm grossen durchsichtigen Krystallen aus. Aus heissem Benzol krystallisirt es in schneeweissen Blättchen vom Schmp. 152^0 .

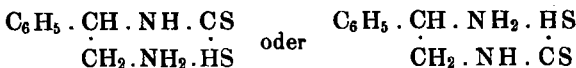
Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2(COCH_3)_2$.

Procente: N 12.72.

Gef. » » 12.70, 12.61.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heissem Wasser und heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Das Sulfocarbaminat der Base



¹⁾ Diese Berichte 27, 214.

²⁾ Diese Berichte 28, 425.

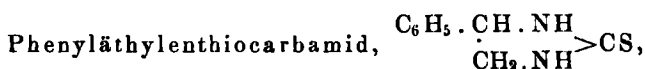
fällt momentan als weisser pulveriger Niederschlag bei tropfenweisem Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur Lösung des freien Diamins in Chloroform. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 97° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2S_2$.

Procente: N 13.20.

Gef. » » 13.37.

In Wasser und Alkohol ist die Verbindung leicht, in Aether weniger, in Chloroform und Benzol kaum löslich. Bei längerem Verweilen im Exsiccator, schneller beim Kochen mit Wasser, spaltet sie Schwefelwasserstoff ab und geht in das



über, das beim Erkalten in weissen Blättchen ausfällt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist es rein und schmilzt dann bei 184°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2S$.

Procente: N 15.73.

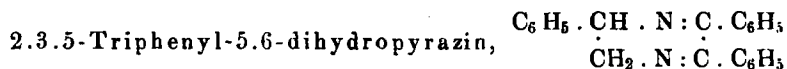
Gef. » » 15.83.

Das Product löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Durch Erhitzen der Base mit Oxaläther in alkoholischer Lösung bis auf 190°, selbst unter Druck, konnten, nach Abblasen des Alkohols und Zersetzen des Oxaläther-Ueberschusses, nur minimale Mengen eines weissen, pulverigen, in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig löslichen, in Aceton, Benzol, Ligroin und Aether unlöslichen Körpers erhalten werden, der sich bei 192°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Es muss dahingestellt bleiben, ob er das Phenyläthylenoxamid darstellt.

Mit Benzaldehyd gemischt, erwärmt und trübt sich das Diamin, liefert aber nur ein schmieriges gelbes Product, das nicht zur Untersuchung einlud.

Gleich ungünstige Resultate hatten Condensationsversuche mit Nitrobenzaldehyd, Aceton und Dioxyweinsäure. Relativ glatt verlief dagegen die Einwirkung des Diamins auf Orthodiketone.



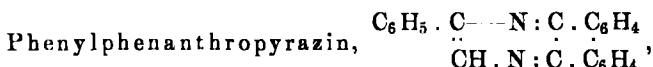
bildet sich bei einstündigem Kochen äquivalenter Mengen Diamin und Benzil in alkoholischer Lösung. Die Flüssigkeit wird dunkelroth und scheidet beim Erkalten rothe sternförmig geordnete Kryställchen ab, die durch Lösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser gereinigt werden. So stellt der Körper feine broncefarbene Blättchen dar, die bei 149° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_2$.

Procente: C 85.16, H 5.81.

Gef. » » 85.09, » 6.33.

Aus den Mutterlaugen sind beim Eindunsten gelbe Krystallisationen erhältlich, die sich um so leichter am Licht oberflächlich rosaroth färben, je unreiner sie sind. Durch Ausspritzen aus Acetonlösung gereinigt, verlieren sie jene Eigenschaft.



wird aus Diamin und Phenanthrenchinon wie die vorige Verbindung dargestellt und bildet feine, gelbe, seideglänzende Nadeln, die sich in unreinem Zustand am Licht oberflächlich grün färben. Aus heissem Alkohol gereinigt, ist es lichtbeständig und schmilzt bei 190° . Organische Solventien lösen es leicht, Wasser nicht.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2$.

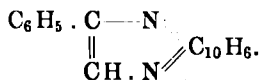
Procente: C 86.27, H 4.57, N 9.15.

Gef. » » 85.78, » 5.04, » 9.11.

Für die um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung $C_{22}H_{16}N_2$ würden sich berechnen:

Procente: C 85.71, H 5.19, N 9.09.

Beim Mischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Diamin und β -Naphthochinon tritt starke Erwärmung ein. Bei einstündigem Kochen unter Rückfluss wird die gelbe Lösung dunkel und scheidet beim Erkalten feine schwarzgrüne Krystalle ab. Man reinigt sie aus Alkohol. Schmp. 187° . Ausser in Wasser, löst sich die Verbindung in den üblichen Lösungsmitteln. Die Verbindung ist Phenyl- β -naphtopyrazin:



Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$: Procente: N 10.93.

» » $C_{18}H_{14}N_2$: » » 10.85.

Gef. » » 11.07.

Auch mit Isatin tritt das Diamin beim längeren Kochen der alkoholischen Lösungen in Reaction, das Product ist jedoch sehr schwer zu reinigen und wurde nicht weiter untersucht.

Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$.

Darstellungsmethode und Eigenschaften dieser racemischen Base sowie des Carbaminats, des Hydrochlorids, des Platindoppelsalzes und des Pikrates sind schon in der vorläufigen Mittheilung¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 27, 215. Ausbeute 8.5 g Carbaminat aus 25 g Dioxim.

beschrieben. Es erübrigt noch, die Analysen dieser Verbindungen anzuführen.

Freie Base:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$.

Procente: C 79.24, H 7.55, N 13.20.

Gef. » » 78.83, » 6.95, » 13.53.

Pikrat, $(C_{14}H_{16}N_2) \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, Schmp. 220°.

Analyse: Ber. Procente: C 46.56, H 3.28, N 16.71.

Gef. » » 46.43, » 3.68, » 16.30.

Platinsalz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, Schmp. 222—225°.

Analyse: Ber. Procente: $2H_2O$ 5.48, Pt 29.52.

Gef. » » 5.51, 5.46, » 28.99.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$, Schmp. 248° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$.

Procente: Cl 22.12.

Gef. » » 22.23, 22.23.

Es verliert sehr leicht über Schwefelsäure, bei 100° oder bei längerem Liegen an der Luft ein Molekül Wasser.

Analyse: Ber. Procente: $1H_2O$ 5.94.

Gef. » » 5.85, 5.98.

Das zweite Molekül Wasser ist schwer auszutreiben. Für das Salz mit $1H_2O$ berechnet sich:

Analyse: Ber. Procente: Cl 23.43.

Gef. » » 23.15, 23.25, 23.60.

Ferner wurden dargestellt das Bitartrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2C_4H_5O_6$, aus dem Carbaminat (25 g) und kalter Weinsäurelösung (36 g). Beim Eindunsten im Vacuum scheidet es sich in büschelförmig angeordneten weissen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Wasser. Schmp. 165 bis 166° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: N 5.46.

Gef. » » 5.06.

Durch fractionirte Krystallisation dieses Salzes wurde die racemische Base in optisch active Isomere zerlegt (s. oben).

Bei einstündlichem Kochen des Carbaminats mit Essigsäureanhydrid trübt sich die klare Lösung nach dem Entweichen der Kohlensäure. Aus dem ausgefallenen hellbraunen Pulver lässt sich durch kochendes Wasser das essigsaure Salz herauslösen, während die Diacetylverbindung ungelöst bleibt.

Das Diacetat fällt aus der heissen wässrigen Lösung in weissen flockigen Krystallen aus. Oefters umkrystallisirt schmilzt es bei 256°. Es löst sich auch in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2 CH_3COOH$.

Procente: N 8.43.

Gef. » » 8.40, 8.49.

Die Diacetylverbindung ist ein weisses Pulver, das sich in dünne lange farblose Nadeln umsublimiren lässt. Der Schmelzpunkt liegt über 360° . Die Verbindung löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in heissem Alkohol, garnicht in Aether und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2(COCH_3)_2$.

Procente: N 9.45.

Gef. » » 9.55.

Dibenzoyl-diphenyläthylendiamin, aus der freien Base nach der Schotten-Baumann'schen Methode bereitet, fällt als weisses körniges Pulver aus und wird aus Chloroform rein erhalten. Schmp. 287° . In Chloroform und Benzol leicht löslich, wird es von Aether schwer, von Wasser, Alkohol und Ligroin nicht aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2(COC_6H_5)_2$.

Procente: N 6.66.

Gef. » » 6.60.

Trinitrodibenzoyl-diphenyläthylendiamin. Ebenso wie das Dibenzoylderivat des Monophenyläthylendiamins liefert auch vorige Verbindung mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung eine Trinitroverbindung, die sich beim Eingiessen in Eiswasser als gelbe schleimige Masse abscheidet. Durch Lösen in Aether und Füllen mit Ligroin gereinigt, stellt es ein gelbes Pulver dar. Schmp. 137° unter Zersetzung. Löslich in Aether, Chloroform, Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2(COC_6H_5)_2$.

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.82, 12.89.

Im Uebrigen ist die dibenzoylirte Diaminbase eine äusserst beständige Verbindung, bleibt zum Beispiel beim Erhitzen mit Brom und Phosphor 4 Stunden auf 200° unter Druck völlig intact.

Diese Beständigkeit zeigte sich besonders bei den Versuchen zur Herstellung der Anhydrobasen aus den Diacylverbindungen. Bei der Dibenzoylverbindung führten folgende Methoden, nämlich:

- 1) Erhitzen für sich,
- 2) » mit Phosphorpentachlorid bis 180° ,
- 3) » » Essigsäureanhydrid im Rohr auf 180° ,
- 4) » » Phosphorsäureanhydrid auf 210° ,
- 5) » » Natriumacetat auf 260° ,

sämmtlich nicht zum Ziel; der Körper blieb unverändert. Lediglich Erhitzen im Salzsäurestrom auf 260° (nach Hofmann) führte zur

Bildung des 2.4.5-Triphenyl-4.5-dihydroglyoxalins (4.5-Dihydrolophin oder Isoamarin),

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{ welches}$$

sich als durchaus verschieden von dem so ähnlich constituirten Amarin erwies und daher Isoamarin genannt werden möge. — Das Reactionsproduct hinterblieb als zähe schwarze Masse, während Benzoesäure an den Gefässwänden hinauf sublimirte. Aus der dunklen Masse wird durch Aufkochen mit Wasser, Filtriren und Fällern mit Alkali, Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Ligoïn die Verbindung rein in harten weissen Krystallen vom Schmp. 175° gewonnen¹⁾. Sie ist unlöslich in Wasser (Unterschied von Amarin), löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligoïn, Aceton und Chloroform.

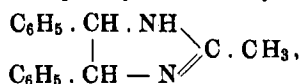
Analyse: Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{N}_2$.

Procente: C 84.55, H 6.05, N 9.39.

Gef. » » 84.41, » 6.28, » 9.55.

Auf ganz gleiche Weise wurde aus dem Diacetylderivat des Diphenyläthylendiamins das

2-Methyl-4.5-diphenyl-4.5-dihydroglyoxalin,



in durchsichtigen Prismen vom Schmp. 162° gewonnen, doch war die Ausbeute zu gering zur Analyse.

In sehr geringer Menge scheint die Verbindung auch durch Destillation des salzsauren Diphenyläthylendiamins (0.3 g) mit 2 Mol. entwässertem Natriumacetat zu entstehen. Das theilweise erstarrende Destillat wurde mit Wasserdampf behandelt und aus dem Rückstand mit Alkali ein gelbes Oel abgeschieden, das in Aether aufgenommen und mit Salzsäure in ein weisses Salz übergeführt wurde. Platinchlorid erzeugt in dessen wässriger Lösung eine gelbe Fällung, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Doppelsalz schmilzt bei 163° und zersetzt sich bei 178°. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; bei 105° getrocknet ist es wasserfrei.

Analyse: Ber. auf $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 3.91, Pt 21.15.

Gef. » » 3.42, » 21.04.

Berechnet auf wasserfreies Salz.

Procente: Pt 22.02.

Gef. » » 21.79.

¹⁾ Amarin schmilzt bei 110° resp. 126° (Claus, diese Berichte 18, 1676).

Diphenyläthylendiharnstoff, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2' \end{matrix}$

fällt beim Mischen wässriger Lösungen des Chlorhydrats (0.4 g) und Kaliumcyanat (0.2 g) nach kurzer Zeit in gelblichen Nadeln aus, wird durch Kochen mit absolutem Alkohol von beigemengtem Chlorkalium befreit und krystallisirt aus dem erkaltenden Alkohol in farblosen Nadeln; es schmilzt über 360°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 18.79.

Gef. » » 19.17.

Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Diphenyläthylen-disulfoharnstoff, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$

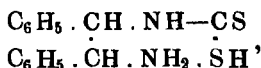
wie vorige Verbindung mittels Rhodankalium (0.25 g) bereitet und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse Nadeln; Schmp. 192° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$.

Procente: N 16.97.

Gef. » » 17.16.

Diphenyläthylendiamin-Sulfo-carbaminat,



scheidet sich bei tropfenweisem Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur Aetherlösung der freien Base als hellgelbes krystallinisches Pulver in geringer Ausbeute ab, löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels aber wieder auf und ist dann nur sehr unrein dottergelb und schmierig zu erhalten. Bei Zeiten abfiltrirt und aus Acetonlösung mit Wasser ausgespritzt, schmilzt es bei 132°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Aether.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}_2$.

Procente: N 9.72.

Gef. » » 9.64.

Die Verbindung spaltet beim Erhitzen Schwefelwasserstoff ab und geht über in das

Diphenyläthylensulfo-carbamid, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} \text{CH}$,

(oder $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{N} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} \text{C} \cdot \text{SH}$, cfr. Anschütz, Ann. d. Chem. 284, 8.)

welches dem Destillationsrückstand durch Aether entzogen wird. Der Extract ist ein weisses körniges Pulver, das mit Benzol gewaschen

wird. In den üblichen organischen Solventien ist es leicht löslich. Schmp. 183—184°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_2S$.

Procente: N 11.02.

Gef. » » 11.40.

Das Verhalten der Base gegen Oxaläther ist völlig anormal, indem nicht das sechsringhaltige Oxamid



entsteht. Wenn man nämlich alkoholische Baselösung tropfenweise, in der Kälte, mit Oxaläther versetzt, so fallen sofort dünne weisse Blättchen aus, die aus Alkohol gereinigt werden. Ueberschüssiger Oxalätherzusatz löst die Fällung wieder auf. Die bei 164° unter Zersetzung schmelzende Verbindung ist der Analyse nach ein Additionsproduct von einem Mol. Base mit zwei Mol. Oxaläther.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2(COO C_2 H_5)_2 = C_{26}H_{26}N_2O_8$.

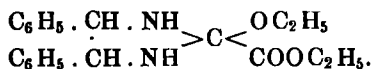
Procente: C 61.90, H 7.14, N 5.55.

Gef. » » 61.75, » 7.11, » 5.59.

Das Product ist unlöslich in Wasser und in Aether.

Wird andererseits freies Diamin mit Oxaläther am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten eine andre Verbindung in weissen Krystallflocken aus, die in reinem Zustand (aus Alkohol) bei 242° unter Zersetzung schmelzen. Alkohol, Aether und Chloroform lösen die Verbindung, ebenso Oxaläther im Ueberschuss, weshalb zur Darstellung die berechnete Menge, eventuell mit etwas Aether verdünnt, anzuwenden ist.

Der Analyse nach ist je ein Molekül Base und Oxaläther unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in Reaction getreten, sodass sich kaum eine andere Constitutionsformel aufstellen lassen wird, als folgende



Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_3$.

Procente: N 8.23.

Gef. » » 7.90.

Verhalten gegen Aldehyde und Ketone.

Durch Kochen der freien Base mit Benzaldehyd in Alkohol oder Benzol scheidet sich die Dibenzalverbindung in Blättchen aus, die mit Ligroin gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmp. 152°, löslich, ausser in Wasser.

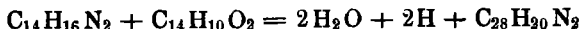
Analyse: Ber. für $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} = \text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$,
 Procente: N 7.21.
 Gef. » » 7.16.

Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet sich die Verbindung in Benzaldehyd resp. Benzoësäure und freies Diamin, das als Carbaminat (Schmp. 103°) isolirt wurde.

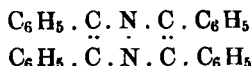
Mit Formaldehyd (40procentige Lösung) konnte die Base nicht condensirt werden, der grösste Theil blieb unangegriffen, daneben entstand eine dicke weisse Schmiere. Aehnlich unerquicklich war das Product mit Acetaldehyd und mit Acetessigester¹⁾.

Verhalten gegen 1.2-Diketone.

Mit Benzil reagirt das Diamin bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung gemäss der Gleichung



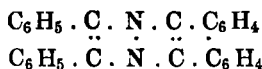
denn es entsteht das bekannte Tetrphenylpyrazin (Tetrphenylaldin)



das sich beim Erkalten abscheidet und aus heissem Eisessig in Nadelchen auskrystallisirt. Schmp. 244°²⁾. Es ist ferner in heissem Benzol und Chloroform löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Mit Phenanthrenchinon entsteht auf dieselbe Weise ein in feinen rothen Nadeln ausfallender Körper, der aus Eisessig umkrystallisirt, feine hellbraune Nadeln vom Schmp. 265° bildet. Die Verbindung ist zu bezeichnen als

2.3-Diphenylphenanthrapyrazin,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$.

Procente: C 87.95, H 4.71, N 7.34.

Gef. » » 87.74, 8.68, » 4.80.

Auch bei dieser Condensation sind also zwei Wasserstoffatome abgespalten worden³⁾.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Benzol, heissem Eisessig und Alkohol.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2362.

²⁾ 240—241° (Polonowska). 245—246° (Braun u. Meyer). 246° (Japp u. Wilson). 247° (Japp).

³⁾ für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$ ber. sich C 87.50, H 5.50, N 7.00 pCt.

Verhalten des Diamins gegen salpetrige Säure.

Zur Lösung der Frage, welches Diphenylglykol, das Hydrobenzoïn oder das Isohydrobenzoïn, durch Diazotirung des Diphenyläthylendiamins entsteht, wurde dessen Carbaminat in verdünnter eiskalter Salzsäure gelöst und die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben. Es entwickelt sich Stickstoff und ein Harz scheidet sich ab. Aus der Flüssigkeit lässt sich je nach der Dauer des Processes vorwiegend eine oder die andere der folgenden Verbindungen — jedoch stets in sehr geringer Ausbeute und daher nicht ganz rein — erhalten:

1. eine Base,

Isodiphenyloxyäthylamin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$, beobachtet¹⁾ Schmp. 122°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

Procente: C 78.87, H 7.04, N 6.57.

Gef. » » 78.17, » 6.80, » 6.80.

2. ein neutraler Körper, nicht flüchtig mit Wasserdampf: Isohydrobenzoïn. Beobachteter Schmp. 115—116°²⁾.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$.

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 77.49, » 6.74.

Das in kleiner Menge bereitete Dibenzoat schmolz bei 145°³⁾.

3. ein neutrales flüchtiges Oel, Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CHO$ ein Oxydationsproduct des vorigen. Sdp. 310—320°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O$.

Procente: C 85.71, H 6.12.

Gef. » » 86.18, » 5.58.

Zürich, Chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.

¹⁾ Der Schmp. der reinen Verbindung liegt bei 128° (Erlenmeyer jr.)

²⁾ Reines Isohydrobenzoïn schmilzt bei 119.5°; dagegen Hydrobenzoïn bei 134°.

³⁾ statt bei 151° (Paal) 156° (Forst u. Zinke); das des Hydrobenzoïns bei 246° (Paal).