

wenn es die Erkennung gewisser Zuckerarten gilt, den Vorzug verdient gegenüber dem von uns angewandten Verfahren.

Wir bemerken noch bei dieser Gelegenheit, dass die von Ruff und Ollendorff¹⁾ betonte (einzige) Differenz mit uns in den Schmelzpunkten der Benzylphenylhydrazone der Zucker [welche Differenz sich auf das Glucosederivat bezieht] möglicherweise ebenfalls durch Isomerie erklärt werden kann. Wir werden diese Vermuthung noch näher prüfen.

Amsterdam, August 1902.

519. R. Gnehm: Ueber Amidooxydiphenylamine und analoge Körper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August 1902.)

Amidooxydiphenylamine haben in neuerer Zeit für die Darstellung von sogen. »Schwefelfarbstoffen« ein erhöhtes Interesse gewonnen²⁾. Sie sind in der Literatur entweder garnicht oder nur flüchtig erwähnt. Bestehende Lücken auszufüllen, ist der Zweck der nachstehend beschriebenen Arbeiten.

Ueber Dimethyl-*p*-amido-*p*-oxydiphenylamin.

(Bearbeitet mit Hrn. H. Bots.)

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht auf zwei Wegen: Durch Condensation von Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit Hydrochinon oder durch Reduction des sogen. Phenolblaus. Der Letztere verdient der wesentlich besseren Ausbeuten wegen den Vorzug.

Dimethyl-*p*-amido-*p*-oxydiphenylamin stellt in reinem Zustande lange, völlig weisse Nadeln dar, die bei 161° schmelzen, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich sind und die sich leicht, besonders in alkalischer Lösung, zum Farbstoff oxydiren.

0.1229 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 719 mm).

C₁₄H₁₆O N₂. Ber. N 12.27. Gef. N 12.19.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3236 [1899].

²⁾ Vergl. »Notiz über Schwefelfarbstoffe« von R. Gnehm, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 226; P. A. C. 9250 v. 18. VIII. 1900 v. Leopold Cassella; F. P. 305494 v. 17. Nov. 1900 (Cassella); F. P. 298075 v. 10. Nov. 1900 (Ges. f. chem. Ind. Basel); P. A. 8208 der Berl. Act.-Ges. f. Anilinfabrication v. 6. Juli 1901 u. a. m.

Acetylderivat. Die Acetylierung gelingt mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid; Eisessig versagt den Dienst. In allen Fällen entsteht ein Diacetylderivat, das in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 131° krystallisirt. Säuren und Alkalien wirken verseifend.

0.5009 g Sbst.: 32.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH = 38.46 pCt. Essigsäure.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$. Ber. Essigsäure 38.46. Gef. Essigsäure 38.58.

Ein Dibenzoylderivat wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethyl-*p*-amido-*p*-oxydiphenylamin in Form von kleinen, hellgelben Tafeln erhalten, die bei 210° schmelzen und in Wasser gänzlich unlöslich sind.

0.1296 g Sbst.: 7.1 ccm N (20° , 725 mm).

$C_{28}H_{24}O_3N_2$. Ber. N 6.42. Gef. N 6.36.

Mit Jodmethyl oder Jodäthyl scheinen sich keine Alkylierungsderivate, sondern gut krystallisirte Anlagerungsproducte zu bilden. Durch Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf die neu entstandenen Verbindungen erhält man unter Abspaltung der Jodalkylreste [das oben beschriebene Diacetylderivat vom Schmp. 161° .

Das Jodmethylderivat schmilzt bei 218° .

0.2054 g Sbst.: 0.1287 g AgJ.

$C_{15}H_{19}ON_2J$. Ber. J 34.26. Gef. J 34.40.

Das Jodäthylderivat schmilzt bei 206° .

0.2199 g Sbst.: 0.1341 g AgJ.

$C_{16}H_{21}ON_2J$. Ber. J 33.00. Gef. J 33.20.

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf den Diacetylkörper bildet sich, unter Abspaltung der Acetylgruppen, ein Tetranitroderivat, das in Form von gelben Blättchen, die bei 228° unter Zersetzung schmelzen, gewonnen werden kann.

0.1277 g Sbst.: 23.25 ccm N (16° , 719 mm).

$C_{14}H_{12}O_9N_6$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.53.

Das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure und von Halogen auf das Ausgangsmaterial lieferte bis jetzt keine positiven Ergebnisse.

Ueber das Verhalten des Dimethyl-*p*-amido-*p*-oxydiphenylamins in der Schwefelschmelze wird s. Z. an anderem Orte berichtet werden.

Interessant ist das Verhalten eines der Schwefelfarbstoffe bei der Zinkstaubdestillation. Wir erhielten hierbei u. a., leider in nur geringen Quantitäten, ein krystallinisch erstarrendes Destillat, dessen Untersuchung vielleicht einigen Aufschluss über die Constitutionsverhältnisse liefern kann. Wir sind mit der Beschaffung grösserer Mengen dieses Körpers beschäftigt.

Ueber Dimethyl-*p*-amido-*m*-oxydiphenylamin und einige verwandte Körper.

(Bearbeitet mit Hrn. G. Weber.)

Dimethyl-*p*-amido-*m*-oxydiphenylamin entsteht nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 74196 durch Einwirkung von Resorcin auf Dimethyl-*p*-phenylendiamin. Der Ersatz der einen Hydroxylgruppe im Resorcin erfolgt leicht, während die andere so gut wie garnicht in Reaction tritt.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Anisol, schwieriger in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser; leicht in heissem Wasser; aus einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung krystallisirt er beim Erkalten in grauen Blättchen, die bei 99° schmelzen.

0.1047 g Sbst.: 13.4 ccm N (20,5°, 714.1 mm). — 0.1151 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 714 mm).

$C_{14}H_{16}ON_2$. Ber. N 12.22. Gef. N 12.40, 12.35.

Dimethyl-*p*-amido-*m*-oxydiphenylamin liefert, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, ein Diacetylderivat, das in weissen, bei 101° schmelzenden Nadeln krystallisirt; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester, Aceton und Anisol, unlöslich in kaltem, leicht löslich in warmem Ligroin.

0.5198 g Sbst.: 34.35 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-NaOH = 0.2011 g Essigsäure. — 0.5717 g Sbst.: 37.78 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-NaOH = 0.2212 g Essigsäure.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$. Ber. Essigsäure 38.46. Gef. Essigsäure 38.68, 38.64.

Ein Dibenzoylderivat wird erhalten durch einfaches Erhitzen von Dimethyl-*p*-amido-*m*-oxydiphenylamin mit Benzoylchlorid oder durch Erhitzen der in Aether gelösten Substanz mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pottasche. Es ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton und Anisol, in der Kälte schwer, dagegen in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Toluol und Petroläther, unlöslich in Aether und Ligroin. Schmp. 112°.

0.2516 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 726.6 mm). — 0.2767 g Sbst.: 15.2 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{28}H_{26}O_3H_2$. Ber. N 6.42. Gef. N 6.31, 6.26.

Nitrosamin. Dimethyl-*p*-amido-*m*-oxydiphenylamin giebt bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosamin, das aus verdünntem Alkohol in grau-bräunlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 125.5° krystallisirt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Benzol, Aether und Ligroin.

0.1338 g Sbst.: 20.0 ccm N (22.3°, 722.8 mm). — 0.1619 g Sbst.: 24.6 ccm N (21.5°, 719 mm).

$C_{14}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.10, 16.30.

Dimethyl-*p*-diamidodiphenylamin entsteht durch Reduction des aus Dimethylanilin und Anilin hergestellten Indamins. Der Leukokörper besitzt ausgesprochenen Basencharakter, ist leicht löslich in Säuren und bildet mit denselben fassbare Salze. In Alkalien ist er unlöslich, ebenso in kaltem Wasser, löst sich dagegen in heissem Wasser. Aus warmen, wässrigen Lösungen krystallisirt er in langen, weissen Nadeln. Schmp. 116°.

0.1454 g Sbst.: 0.3940 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.4334 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

C₁₄H₁₇N₃. Ber. C 74.0, H 7.49.
Gef. » 74.09, 74.12, » 7.29, 7.32.

2-*p*-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin, (CH₃)₂N⁴.C₆H₄.NH.C₁₀H₆.OH-(7), bildet sich durch Condensation von Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit 2.7-Dioxynaphtalin und wird aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, die bei 126—127° schmelzen, erhalten.

0.0882 g Sbst.: 7.0 ccm N (0°, 760 mm).

C₁₈H₁₈ON₂. Ber. N 10.07. Gef. N 10.00.

Mit Nitroverbindungen secundärer Amine (Monomethyl-, Monoäthyl-Anilin, Monomethyl- und Monoäthyl-*o*-Toluidin) haben wir die Darstellung weiterer Leukokörper der Indamine und Indophenole theils in Angriff genommen, theils bereits durchgeführt, worüber wir an anderem Orte berichten werden.

Zürich. Techn.-chem. Laboratorium d. Eidg. Polytechnicums,
10. August 1902.

520. C. Harries und P. Bromberger: Ueber die Condensation von Methylpropylketon mit Benzaldehyd.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Bei der Condensation von Aethylmethylketon mit Benzaldehyd gelangt man zu zwei Producten, und zwar bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge zum α -Benzaläthylmethylketon, C₆H₅.CH:CH.CO.CH₂.CH₃, beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Aethylmethylketon zum γ -Benzaläthylmethylketon, C₆H₅.CH:C(CH₃).CO.CH₃¹⁾. Man durfte annehmen, dass die Condensation von Methylpropylketon mit Benzaldehyd analog verlaufen und zwei isomere Ketone entstehen würden. Thatsächlich hat dies der Versuch bestätigt.

¹⁾ Harries und Müller, diese Berichte 35, 966 [1902].