

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-Dioxyaphtalin 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].

I. Condensation von Methylpropylketon mit Benzaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge.

α -Benzalmethylpropylketon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

50 g Methylpropylketon und 65 g Benzaldehyd werden mit 25 g 10-procentiger Natronlauge in 750 ccm Wasser 8 Tage lang geschüttelt. Das Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen des Letzteren im Vacuum fractionirt. Ausbeute an fractionirtem Rohproduct 110 g.

Siedepunkt bei 20 mm Druck 155°. Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 275°.

Der Körper ist ein schwach gelblich gefärbtes, etwas dickflüssiges Oel. Spec. Gewicht 0.9979 bei 17°. Das Dibromproduct scheidet sich aus Eisessig in seidenglänzenden, weissen Nadeln vom Schmp. 90° ab.

0.1521 g Sbst.: 0.373 g CO_2 , 0.0599 g H_2O .

$C_{12}H_{14}OBr_2$. Ber. C 43.11, H 4.42.

Gef. » 42.98, » 4.19.

Das Phenylhydrazon krystallisirt aus Alkohol in gelben, lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 99—100°. Es zersetzt sich aber bald.

0.1092 g Sbst.: 0.3277 g CO_2 , 0.0754 g H_2O . — 0.151 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{18}H_{20}N_2$. Ber. C 81.81, H 7.59, N 10.66.

Gef. » 81.84, » 7.84, » 10.58.

Das Semicarbazon bildet gelblichweisse Nadeln und schmilzt bei 150°.

0.1541 g Sbst.: 0.3812 g CO_2 , 0.1001 g H_2O .

$C_{13}H_{17}N_3O$. Ber. C 67.53, H 7.35.

Gef. » 67.46, » 7.30.

Das Oxim krystallisirt in flachen, farblosen Tafeln und schmilzt bei 97° (unscharf).

0.1751 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{12}H_{15}NO$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.56.

Durch Bromiren dieses Oxims in Eisessiglösung entsteht ein Bromderivat, wahrscheinlich ein Dibromid, welches bei 158° schmilzt.

Reduction: Wird das α -Benzalpentanon mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung reducirt, so liefert es in normaler Weise das zugehörige gesättigte Keton, ein wasserhelles Oel, das Brom nicht mehr entfärbt.

Siedepunkt bei 18 mm Druck 130°. Spec. Gewicht 0.9614 bei 17°.

0.1498 g Sbst.: 0.4471 g CO_2 , 0.1181 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O$. Ber. C 81.81, H 8.09.

Gef. » 81.40, » 8.85.

Aus diesem Keton konnten keine krystallisirten Derivate erhalten werden. Bei der Reduction entsteht als Nebenproduct ein Körper, weisse Nadeln, welche bei 160° schmelzen, wahrscheinlich ein Diketon.

II. *Condensation von Methylpropylketon mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäuregas.*

γ -Benzalmethylpropylketon, $C_6H_5:CH:C(CH_2.CH_3).CO.CH_3$.

40 g Methylpropylketon werden mit 50 g Benzaldehyd gemischt und unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Das intensiv roth gefärbte Reactionsproduct lässt man 2 Tage stehen, wäscht dann mit verdünnter Natronlauge und Wasser und nimmt das abgeschiedene Oel in Aether auf. Beim Fractioniren im Vacuum unter 18 mm Druck geht bei 120–130° ein hellgelbes Oel über, welches sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck bei ca. 90° zersetzt.

Spec. Gewicht 1.0216 bei 17°.

Die Ausbeute an fractionirtem Rohproduct beträgt 70 g. Im Gegensatz zum erstbeschriebenen isomeren Product krystallisirt das Dibromid nicht.

Das Oxim dieses Ketons krystallisirt aus Alkohol in weissen, zu Sternen gruppirten Nadeln vom Schmp. 85°.

0.1203 g Sbst.: 0.335 g CO_2 , 0.0861 g H_2O . — 0.252 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{12}H_{15}NO$. Ber. C 76.19, H 7.93, N 7.4.

Gef. » 75.94, » 8.02, » 7.5.

Das Phenylhydrazon bildet farblose, flache Nadeln und schmilzt bei 86°. Es zersetzt sich nach 1–2-stündigem Stehen.

0.1854 g Sbst.: 0.5532 g CO_2 , 0.1269 g H_2O .

$C_{18}H_{20}N_2$. Ber. C 81.81, H 7.59.

Gef. » 81.67, » 7.67.

Das Semicarbazon schmilzt bei 207°.

0.1602 g Sbst.: 0.3959 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

$C_{13}H_{17}N_3O$. Ber. C 67.53, H 7.35.

Gef. » 67.41, » 7.28.

521. **O. Piloty: Ueber einen Zusammenhang der Bisnitrosylverbindungen mit den Nitrosokörpern.**

(Eingegangen am 8. August 1902.)

Die in den beiden folgenden Abhandlungen mitgetheilten Arbeiten wurden im I. chemischen Institut zu Berlin ausgeführt und im Jahre 1899 als Dissertationen gedruckt.

Ich habe früher (diese Berichte 31, 456 [1898]) gefunden, dass wahre Nitrosoverbindungen in zwei Modificationen existiren können, in einer