

Zusatz von Alkohol gefällt und von Essigsäure wieder gelöst. Eisenchlorid giebt einen hellbraunen Niederschlag.

Wird die Säure bei sehr niedrigem Drucke, z. B. bei 0.3 mm Quecksilberhöhe erhitzt, so destillirt sie als eine fast farblose Flüssigkeit, die gelatinös erstarrt und wahrscheinlich aus einem Anhydrid besteht; jedenfalls ist diese Flüssigkeit von der ursprünglichen Säure verschieden, u. a., weil sie sich leicht in Aether löst. Durch Lösen in Sodalösung wird sie jedoch wieder in die Säure übergeführt; denn wenn eine solche Lösung angesäuert und ausgeäthert wird, entsteht die ursprüngliche Säure.

Bromiren des Bisdiphenylbutadiens. Der Kohlenwasserstoff wird in dem zehnfachen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst; dann werden 4 Atomgew. Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, allmählich unter Kühlung zugefügt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird die krystallinische Masse mit Aether macerirt und ausgewaschen und das so erhaltene weisse Pulver durch Umkrystallisiren aus Benzol in Nadeln gewonnen. 6 Stunden bei 110° getrocknet, schmolz die Substanz bei raschem Erhitzen bei 223° unter Zersetzung.

0.1864 g Sbst.: 0.2086 g AgBr. — 0.1821 g Sbst.: 0.3209 g CO<sub>2</sub> 0.0622 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 48.09, H 3.85, Br 48.06.  
Gef. » 48.06, » 3.83, » 47.62.

Dieses Bromid ist durch seine grosse Schwerlöslichkeit in Aether und Eisessig ausgezeichnet. Auch in siedendem Alkohol, Aceton und hochsiedendem Lignoïn löst es sich schwer. Dagegen ist es in siedendem Benzol und Chloroform löslich. In siedendem Wasser löst es sich kaum. Von Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird es nicht oxydirt.

Chemisches Universitätslaboratorium Christiania.

#### 342. K. Bertels: Ueber Nitroso-*m*-phenylendiamin.

(Eingeg. am 17. Mai 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Täuber und Walder<sup>1)</sup> fanden, dass *m*-Phenylendiamin in saurer Lösung durch Nitrit, bei schneller Vermischung der Agentien, nicht ganz in Farbstoff (Bismarckbraun) umgewandelt, sondern zum Theil direct im Kern nitrosirt wird. Ich habe die so dargestellte Nitrosobase untersucht und theile hier einige der bereits veröffentlichten Resultate mit<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2116 [1900].

<sup>2)</sup> Berliner Dissertation, Februar 1902.

Für das Nitroso-*m*-phenylendiamin durfte die Constitution 1:2:4 vermuthet werden. Zum Beweise wurde die Base oxydirt und reducirt; die erhaltenen Producte erwiesen sich als identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten 1.2.4-Nitro-*m*-phenylendiamin bezw. 1.2.4-Triaminobenzol.

Oxydation: 5 g Nitroso-*m*-phenylendiamin wurden mit 50 ccm Wasser und 60 ccm käuflichem Wasserstoffsperoxyd unter wiederholtem Zusatz von etwas Ammoniak anderthalb Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich lange Nadeln aus, welche aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Je nach den Krystallisationsbedingungen kam die Substanz in rothen Blättchen oder in rothen, stahlblau glänzenden Nadeln heraus.

0.0864 g Sbst.: 19.32 ccm N (11°, 774 mm).

$C_7H_9O_3N_3$ . Ber. N 27.45. Gef. N 27.12.

Zum Vergleich wurde das Nitro-*m*-phenylendiamin nach der Vorschrift von Barbaglia<sup>1)</sup> durch Nitrirung des *m*-Phenylendiamins dargestellt. Beide Nitrokörper wurden mehrmals neben einander umkrystallisirt. Sie schmolzen übereinstimmend bei 157° und wurden dann tiefblau (Schmelzpunkt nach Barbaglia 161°).

Reduction: 5 g Nitroso-*m*-phenylendiamin, gelöst in 25 ccm concentrirter Salzsäure und 25 ccm Wasser, wurden unter mässiger Erwärmung allmählich mit 10 g Stanniol reducirt. Nach dem Filtriren wurden zu der abgekühlten Lösung 50 g concentrirte Salzsäure zugefügt. Darauf schieden sich hellgraue Krystalle aus, welche abgesaugt, mit 25-procentiger Salzsäure gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden.

Zum Vergleich wurde Chrysoïdin<sup>2)</sup> mit Zinn und Salzsäure reducirt. Zum Beweise, dass bei beiden Reductionen dasselbe Triaminobenzol entsteht, wurden die erhaltenen Producte nebeneinander mit einem *o*-Diketon condensirt.

Je 1.5 g der beiden Triaminobenzolchlorhydrate wurden mit 2 g Benzil, 20 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurden noch 10 ccm Alkohol zugesetzt. Nach einigen Stunden wurde filtrirt und aus dem rothbraunen Rückstand das übersbüßige Benzil durch Auswaschen mit Aether entfernt. Die so gereinigten Producte wurden auf dem Wasserbade getrocknet und darauf mit wässrigem Ammoniak und etwas Kalilauge angerieben. Schon in der Kälte, besonders aber beim Erwärmen, ging dann die Farbe von rothbraun in kanariengelb über. Die abgeschiedenen Basen wurden abgesaugt und in heissem, mit etwas Ammoniak ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1257 [1874].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 658 [1877].

setztem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von wenig Wasser wurde Krystallisation erreicht. Die so gewonnenen gelben Amino-diphenyl-chinoxaline wurden zwei Mal unter Zusatz von Blutkohle aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Getrocknet schmolzen sie übereinstimmend bei 177° (Schmelzpunkt nach Hinsberg 175°).

Analyse des aus Nitroso-phenylendiamin hergestellten Chinoxalins:

0.1186 g Sbst.: 14.2 ccm N (13°, 774 mm).

$C_{20}H_{15}N_3$ . Ber. N 14.14. Gef. N 14.41.

Abspaltung von Ammoniak: Da sowohl *p*-Nitroso-anilin als auch Nitro-*m*-phenylendiamin durch Einwirkung von Alkalilauge, unter Bildung der entsprechenden Phenole, ein Molekül Ammoniak abspalten, war für das Nitroso-*m*-phenylendiamin dasselbe zu erwarten.

12 g Nitrosobase wurden mit 600 ccm Wasser und 24 ccm 30-procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Sehr bald begann eine kräftige Ammoniakentwicklung. Allmählich wurden noch 13 ccm Natronlauge zugesetzt, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte. Nach dem Filtriren wurde mit Essigsäure angesäuert. Es schied sich sofort mehr als 10 g eines rothen Körpers ab. Derselbe bildet, aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, lange, seidenweiche, rothe Nadeln, die bei ca. 200° unter Zersetzung schmelzen.

0.1701 g Sbst.: 0.3285 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1711 g Sbst.: 31.3 ccm N (26°, 762 mm).

$C_6H_6O_2N_2$ . Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29.

Gef. » 52.67, » 4.44, » 20.36.

Täuber und Walder fanden für die Nitrosobase stets zu hohe Kohlenstoffzahlen. Dasselbe Verhalten zeigen dieses Phenol und andere Derivate der Base.

Das Phenol ist löslich in heissem Wasser, Alkalilauge, starker Salzsäure, kaum in absolutem Alkohol, nicht in Aether, Benzol, Chloroform. Ebenso wie Nitro-amino-phenol spaltet auch dieses Nitroso-amino-phenol bei Einwirkung concentrirter Alkalilauge wiederum Ammoniak ab; doch gelang es nicht, einen Resorcinabkömmling zu isoliren.

Es war nun nachzuweisen, welche der beiden Aminogruppen des Nitroso-*m*-phenylendiamins durch Hydroxyl ersetzt worden war. Die Reduction des Phenols musste zu einem Diamino-phenol führen:  $C_6H_3(OH)^1(NH_2)^3(NH_2)^4$  oder  $C_6H_3(OH)^1(NH_2)^2(NH_2)^5$ . Von diesen Verbindungen ist das Paradiamin bisher unbekannt.<sup>2)</sup> Das Orthodiamin wurde zuerst von Köhler<sup>1)</sup> durch Erhitzen von *m*-Amino-*p*-äthoxy-phenyl-urethan mit rauchender Salzsäure dargestellt. Köbler

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem [2] 29, 269.

giebt an, dass es sich, in charakteristischem Gegensatz zu dem aus *o,p*-Dinitrophenol gewonnenen salzsauren Diamino-phenol, aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure nicht fällen lasse.

Später erhielt Hähle<sup>1)</sup> dasselbe Diamino-phenol durch Reduction von *m*-Nitro-*p*-amino-phenol mit Zinn und Salzsäure.

8 g Nitroso-amino-phenol wurden in 38 ccm concentrirter Salzsäure und 20 ccm Wasser gelöst und 20 g Stanniol im Laufe von 2 Stunden in der Kälte hinzugefügt. Die rothe Farbe der Lösung wurde dabei zuerst braun, dann olivgrün und sehr hell. Als sich Krystalle abzuscheiden begannen, wurde bis zur Lösung derselben erwärmt, filtrirt und das Filtrat unter Eiskühlung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Sofort schieden sich derbe, dunkelgoldgelbe Krystalle ab, die zuerst auf Thon, dann über Aetzkali und Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 15 g. Hier lag ein Zinndoppelsalz vor.

5.00 g Sbst.: 1.95 g Sn S.

$C_6H_{10}ON_2Cl_4Sn$ . Ber. Sn 30.57. Gef. Sn 30.70.

Es wurde in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus der filtrirten Lösung wurden durch viel concentrirte Salzsäure unter Eiskühlung hellgelbe Krystalle abgeschieden, welche zinnfrei waren. Dieses Chlorhydrat des Diamino-phenols wurde über Aetzkali getrocknet und war dann sehr beständig. Eine Chlorbestimmung des Salzes wurde im Einschmelzrohr unter zweistündigem Erhitzen auf 220° ausgeführt.

0.2120 g Sbst.: 0.3096 g AgCl.

$C_6H_{10}ON_2Cl_2$ . Ber. HCl 37.05. Gef. HCl 37.14.

Nach Ladenburg entwickeln die Chlorhydrate aromatischer Orthodiamine Salzsäure, wenn sie mit Benzaldehyd auf 100° erhitzt werden. Das dargestellte Chlorhydrat gab diese Reaction sehr deutlich. Die Darstellung eines Chinoxalinderivates durch Condensation des Diamino-phenols mit Benzil lieferte dann den definitiven Beweis für die Orthostellung der Aminogruppen. Köhler's Angabe der Leichtlöslichkeit des 3,4-Diamino-phenol-chlorhydrates in Salzsäure ist also nicht zutreffend.

2 g Zinndoppelsalz des Diamino-phenol-chlorhydrates wurden entzinnt; die wässrige Lösung dampfte man im Oelbade bei 160° bis fast zur Trockne ein, wobei sich der Rückstand blau färbte. Dann gab man 2 g Benzil und 40 ccm absoluten Alkohols dazu und erwärmte 3 Stunden auf dem Wasserbade. Das Chlorhydrat schien sich zu lösen; der Alkohol nahm eine braungrüne Farbe an. Nach 40 Stunden wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand in sehr heisser

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 70.

verdünnter Natronlauge gelöst und schnell filtrirt. Schon bei ganz geringer Abkühlung schied sich das Natriumsalz des *p*-Oxy-diphenyl-chinoxalins in lebhaft schillernden, goldgelb bis broncebraun gefärbten Blättchen ab. Das Chinoxalin bildet mit Mineralsäuren ebenso wie mit Alkalien gefärbte Salze. Es wurde aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Essigsäure als weisser Niederschlag gefällt. Zur Reinigung wurde es aus alkoholischer Lösung durch tropfenweisen Wasserzusatz krystallinisch abgeschieden und dann aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 251—252° (nach Antenrieth und Hinsberg 251°).

0.2206 g Sbst.: 18.70 ccm N (19°, 746.5 mm).

$C_{20}H_{14}ON_2$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.73.

Damit ist bewiesen, dass das Nitroso-*m*-phenylendiamin bei Behandlung mit Natronlauge die zur Nitrosogruppe in *p*-Stellung befindliche Aminogruppe abspaltet.

#### Condensation mit Benzaldehyd.

Krystallisirte Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen der Nitrosobase konnten nicht erhalten werden, wohl aber eine Dibenzylidenverbindung. Einige Gramm Nitrosobase wurden mit der zehnfachen Menge Benzaldehyd gelinde erwärmt. Die Base löste sich im überschüssigen Aldehyd, und allmählich schied sich ein heller Körper aus. Als anscheinend alle Base umgewandelt war, wurde abgesaugt, erst mit viel Aldehyd, dann mit Benzol und Petroläther gewaschen. Ueber Paraffin im Vacuum getrocknet, bildet die Substanz ein schwach gelb gefärbtes lockeres Pulver und schmilzt bei 240° unter plötzlicher Gasentwicklung.

0.1221 g Sbst.: 14.18 ccm N (13.4°, 754 mm). — 0.1818 g Sbst.: 0.5112 g  $CO_2$ , 0.0817 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{15}ON_3$ . Ber. C 76.68, H 4.79, N 13.43.

Gef. » 76.69, » 4.99, » 13.58.

Kocht man diese Dibenzylidenverbindung mit verdünnter Salzsäure, so entweicht Benzaldehyd, und bald scheidet sich in reichlicher Menge ein heller Körper ab. Dieser entsteht auch direct, wenn man die Nitrosobase mit Benzalchlorid oder mit Benzaldehyd und verdünnter Salzsäure erwärmt.

Die Annahme der Bildung eines Triphenylmethanderivates erschien hier selbstverständlich. Zum Vergleich wurde dieselbe Reaction mit *m*-Phenylendiamin ausgeführt, ebenso wie sie für *m*-Toluyldiamin bereits beschrieben ist<sup>1)</sup>. Eine Probe der erhaltenen Substanz

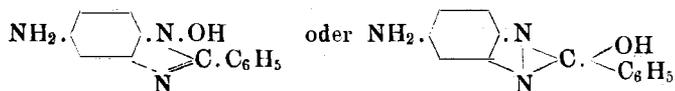
<sup>1)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 1891, Bd. II, Seite 104.

wurde mit 15-procentiger Salzsäure im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 160—170° erhitzt. Als nachher das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt wurde, trat eine starke gelbgrüne Fluorescenz auf. Die dadurch angezeigte Acridinbildung bestätigt das Vorliegen eines Triphenylmethanderivates.

Die Reaction zwischen Nitrosobase und Benzaldehyd verlief aber viel besser, wenn nicht die für ein Triphenylmethanderivat berechneten Mengen zusammengebracht, sondern Aldehyd und verdünnte Säure im Ueberschuss genommen wurden. Dann erwärmte sich die Mischung schon von selbst, und auf dem Wasserbade schied sich bald ein heller Niederschlag ab. Nach beendeter Reaction wurde der Aldehyd durch Wasserdampf entfernt und das im Wasser gelöste Condensationsproduct durch concentrirte Salzsäure gefällt. Das Chlorhydrat bildet fast weisse derbe Nadeln. Die Base wurde durch Natriumacetat gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Wenn hier ein Triphenylmethanderivat vorlag, so waren zu erwarten: rein basische Eigenschaften, Abspaltung von Ammoniak durch Natronlauge, Acridinbildung. Die Verbindung löst sich aber nicht nur in Säuren, sondern auch in Alkalien und wird aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällt. Acridinbildung ist nicht zu erreichen. Beim Kochen mit Alkalilauge wird kein Ammoniak abgespalten. Bei mehreren Versuchen wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit 13—20-procentiger Salzsäure 3—8 Stunden lang auf 150—210° erhitzt. Aber in keinem Fall trat nachher beim Verdünnen Fluorescenz auf, sondern die Substanz war, abgesehen von geringer Dunkelfärbung, unverändert geblieben. Das erwartete Triphenylmethanderivat lag also keinenfalls vor.

Durch weitere Versuche wurde festgestellt, dass die Reaction zwischen Nitrosobase und Aldehyd fast in äquimolekularen Mengenverhältnissen verläuft. Dieses deutet auf eine Monobenzylidenverbindung, und dafür stimmen auch die Analysenzahlen. Aber diese Annahme ist mit der Beständigkeit der Verbindung gegen Salzsäure bei hohen Temperaturen und mit ihrer Löslichkeit in Alkalien unvereinbar. Diese Schwierigkeit wird gehoben, wenn man in der Formel der Monobenzylidenverbindung — ohne Veränderung der Bruttozusammensetzung — einen Ringschluss annimmt, unter Bildung einer an den Nitroso-Stickstoff oder an den Aldehyd-Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppe:



Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln wurde nicht getroffen. Gegen einen Hydroxylaminrest als Ringglied ist nichts einzuwenden, da ein solcher von Reissert<sup>1)</sup> in der *N*-Oxyindol- $\alpha$ -carbonsäure gefunden wurde. Die saure Reaction der Verbindung macht aber die zweite Formel wahrscheinlicher.

Beständigkeit gegen starke Salzsäure ist eine allgemeine Eigenschaft der Benzimidazole. Die Verbindung reagirt wie ein primäres Monamin, sie ist leicht diazotirbar. Die Diazoverbindung bildet mit  $\beta$ -Naphthol und mit Naphthionsäure rothe Farbstoffe.

Das Benzimidazol bildet hellbraungelbe feine Nadelchen, die im Vacuum filzig werden. Es ist löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Bei 161° beginnt es, dunkel zu werden; es schmilzt bei 164°.

0.1846 g Sbst.: 0.4734 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.1058 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 765.5 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 69.33, H 4.89, N 18.67.

Gef. « 69.94, « 5.09, « 19.18.

Das *p*-Nitroso-*m*-amino-phenol lässt sich in gleicher Weise mit Benzaldehyd condensiren; das Condensationsproduct krystallisirt mit einem Molekül Wasser. Substituirte Benzaldehyde reagiren mit Base und Phenol meist noch leichter als der gewöhnliche Benzaldehyd.

Das Merkwürdige bei diesen Condensationen ist das Verhalten der Nitrosogruppe des Nitroso-phenylendiamins oder des Nitroso-amino-phenols.

### 343. F. W. Semmler:

#### Ueber $\alpha$ -Anhydro-Pulegonhydroxylamin<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 19. Mai 1904.)

In meiner letzten Publication über Wasserabspaltung aus den Hydroxylaminderivaten ungesättigter Ketone theilte ich mit, dass es mir gelungen sei, im Gegensatz zu den anderen Forschern, Wasser abzuspalten unter eventuellem Ringschluss zwischen Stickstoff- und Kohlenstoff-Atom; ich befinde mich mit diesem Ergebniss im Gegensatz zur bisherigen Erfahrung, welche stets betont, dass wahre Oxime

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 642 [1896].

<sup>2)</sup> Vergl. die erste Mittheilung hierüber (diese Berichte 37, 950 [1904]): nach meiner Publication theilen Harries und Roy (diese Berichte 37, 1341 [1904]) mit, dass es ihnen ebenfalls gelungen sei, aus dem Pulegonhydroxylamin und Salzsäure eine Base C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO zu erhalten, und dass sie über diesen Körper weitere Publicationen folgen lassen werden. Im Interesse der