

Ueberführung des Diamido-diphenylmethans in  
Diphenylmethan.

Die Umwandlung in den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff gelingt leicht mit Hilfe der Hydrazinsulfosäure. 2 g der Base wurden in 15 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung wird auf 0° abgekühlt und dann mit 1.5 g Natriumnitrit, gelöst in 5 ccm Wasser, diazotirt. Die Flüssigkeit wurde dann in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 15 g Natriumsulfit in 40 ccm Wasser langsam eingetragen und die entstandene gelbe Lösung des diazosulfosauren Salzes sofort mit Zinkstaub und Essigsäure in der Wärme reducirt, vom Zinkstaub abfiltrirt und mit überschüssiger Natronlauge so lange am umgekehrten Kühler gekocht, als noch Stickstoffentwicklung stattfand. Durch Destillation im Dampfstrom lässt sich der abgeschiedene Kohlenwasserstoff leicht rein erhalten; er zeigte den Schmp. 25—26° und stimmte in allen Eigenschaften mit dem Diphenylmethan überein.

**718. W. Dieckmann und Ludwig Beck: Ueber Farbstoffe  
aus Furfurol.**

[Mitth. aus dem chemischen Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. December 1905.)

In einem Vortrag »über Farbstoffe aus Furfurol« hat der Eine von uns in der Sitzung der Münchener chemischen Gesellschaft am 24. November 1905 über eine Arbeit berichtet, deren Ergebniss sich mit der Tags darauf in diesen Berichten erschienenen Mittheilung von Th. Zincke und G. Mühlhausen<sup>1)</sup> über den gleichen Gegenstand so sehr deckt, dass wir uns mit einer ganz kurzen Wiedergabe unserer Resultate begnügen möchten.

Im Anschluss an frühere Versuche über den Chlorglutaconaldehyd<sup>2)</sup> haben wir ebenso wie Th. Zincke und G. Mühlhausen den Nachweis erbracht, dass die bei der Einwirkung von Arylaminen und Arylaminsalzen auf Furfurol entstehenden, von Stenhouse<sup>3)</sup> entdeckten und von H. Schiff<sup>4)</sup> als Furyldiphenylmethanderivate angesprochenen Farbstoffe unter Aufspaltung des Furfuranringes ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3824 [1905].

<sup>2)</sup> Th. Zincke, Ann. d. Chem. 339, 193. W. Dieckmann, diese Berichte 35, 3201 [1902]; 38, 1650 [1905].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 156, 199.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 201, 355; 239, 349.



0.2470 g Sbst. (aus  $\beta$ -Oxyppyridin, vacuumtrocken) (nach dem Glühen mit Salpeter-Soda-Gemisch mit Silbernitrat titirt) gebraucht: 6.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Silberlösung.

$C_{17}H_{16}ON_2.HBr + H_2O$ . Ber. Br 22.03. Gef. Br 21.85.

Phenyl- $\beta$ -oxyppyridiniumchlorid wurde durch Kochen des Oxyglutaconaldehyddianilid-chlorhydrats mit Alkohol und Salzsäure erhalten und durch das Quecksilberchlorid-Doppelsalz gereinigt. Schmp.  $210^{\circ}$  (unter Zersetzung).

0.1818 g Sbst. (bei  $50-60^{\circ}$  im Vacuum getrocknet): 0.4252 g  $CO_2$ , 0.0783 g  $H_2O$ . — 0.1790 g Sbst.: 12.1 ccm N ( $25^{\circ}$ , 713 mm). — 0.2050 g Sbst.: 0.1404 g AgCl.

$C_{11}H_{10}ONCl$ . Ber. C 63.59, H 4.85, N 6.76, Cl 17.09.

Gef. » 63.75, » 4.82, » 7.05, » 16.92.

Der gleiche Körper wurde durch Spaltung des aus  $\beta$ -Oxyppyridin, Bromcyan und Anilin erhaltenen Dianilidbromhydrats durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol, Ueberführung des erhaltenen Phenyl- $\beta$ -oxyppyridiniumsalzes in das schwer lösliche Ferrocyanid und Zerlegung desselben mit Kupferchlorid erhalten:

0.2112 g Sbst.: 0.1452 g AgCl.

$C_{11}H_{10}ONCl$ . Ber. Cl 17.09. Gef. Cl 16.99.

Die Salze verschiedener Herkunft lieferten mit Pikrinsäure das gleiche, aus viel siedendem Wasser oder Alkohol in feinen, gelben Nadelchen krystallisierende Pikrat vom Schmp.  $218-221^{\circ}$  (unter Zersetzung) und das gleiche, aus heissem Wasser in orangegelben Nadeln krystallisierende Chloroplatinat, dessen Schmelzpunkt wir bei  $199^{\circ}$  (unter Zersetzung) beobachteten.

Das vacuumtrockne Chloroplatinat verlor beim Trocknen bei  $110-120^{\circ}$  I. 4.65 pCt., II. 4.27 pCt. an Gewicht (Ber. für  $2H_2O$ : 4.57 pCt.).

I. Aus Furfurolfarbstoff: 0.1906 g Sbst.: 0.0494 g Pt.

0.1882 g Sbst.: 0.2422 g  $CO_2$ , 0.0477 g  $H_2O$ . — 0.2022 g Sbst.: 7.7 ccm N ( $18^{\circ}$ , 720 mm).

II. Aus  $\beta$ -Oxyppyridinfarbstoff: 0.1721 g Sbst.: 0.0445 g Pt.

$(C_{11}H_{10}ONCl)_2.PtCl_4$ . Ber. Pt 25.83, C 35.12, H 2.68, N 3.73.

Gef. » 25.92, 25.86, » 35.10, » 2.83, » 4.16.

Oxyglutaconaldehyd-di-*p*-chloranilidchlorhydrat,

$Cl.C_6H_4.HN.CH:CH.CH:C(OH).CH:N.C_6H_4.Cl, HCl$ ,

aus Furfurol, *p*-Chloranilin und *p*-Chloranilinchlorhydrat nach der von Stenhouse<sup>1)</sup> für das Dianilidchlorhydrat gegebenen Vorschrift dargestellt, ist schwerer löslich als das Dianilidchlorhydrat, dem es in Aussehen und Verhalten gleicht. Es schmilzt bei  $167^{\circ}$  unter Zersetzung.

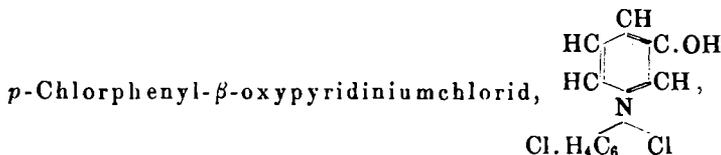
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 156, 197.

Zur Analyse wurde bei 50–60° im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei die bei gewöhnlicher Temperatur vacuumtrockne Substanz 4.15 pCt. an Gewicht verlor (ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.65 pCt.).

0.2014 g Sbst.: 0.4064 g CO<sub>2</sub>, 0.0799 g H<sub>2</sub>O. — 0.2130 g Sbst.: 15.3 ccm N (16°, 719 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 55.20, H 4.09, N 7.60.

Gef. » 55.03, » 4.44, » 7.89.



analog dem Phenyl-β-oxypyridiniumchlorid gewonnen, krystallisiert aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, die nach dem Trocknen bei 60° im Vacuumexsiccator bei 221° unter Zersetzung schmelzen.

0.2853 g Sbst. (nach Carius): 0.3385 g AgCl. — 0.2259 g Sbst. (mit Silbernitrat in verdünnt-salpetersaurer Lösung): 0.1321 g AgCl. — 0.1561 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 720 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 29.29 (ionisierbar 14.64), N 5.80.

Gef. » 29.33 » 14.47, » 6.15.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus viel heissem Wasser in orangegelben Nadeln, die exsiccator-trocken beim Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht verlieren. Schmp. 217° (unter Zersetzung).

0.2250 g Sbst.: 0.2674 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.2473 g Sbst.: 0.0590 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Ber. C 32.18, H 2.21, Pt 23.74.

Gef. » 32.41, » 2.63, » 23.86.

Hrn. Dr. Bruno Szelinski sagen wir für die uns bei dieser Untersuchung gewährte vorzügliche Unterstützung besten Dank.

### 719. Alb. Vesterberg: Zur Kenntniss der Coniferenharzsäuren. V<sup>1</sup>).

(Eingegangen am 1. December 1905.)

Im Jahre 1885 zeigte Verfasser, dass die sogenannte »Pimarsäure« der früheren Autoren (Laurent, Siewert, Flückiger, Duvernoy, Bruylants, Liebermann, Haller, Dieterich, Dugommun u. A.) ein Gemisch aus mehreren verschiedenen Säuren ist.

<sup>1</sup>) Meine früheren Mittheilungen über dieses Thema finden sich in diesen Berichten 18, 3331 [1885]; 19, 2167 [1886]; 20, 3248 [1887] und 36, 4200 [1903].