

benzols in Frage kamen. Will hatte nämlich den Körper durch teilweises Methylieren von Dimethoxy-hydrochinon erhalten und dabei unentschieden gelassen, an welcher Stelle Hydroxylwasserstoff durch Methyl ersetzt war.

Das Antiarol, welches aus dem Milchsafte des javanischen Giftbaumes *Antiaris toxicaria* Leschen zuerst erhalten wurde, erweist sich also als ein 1-Oxy-3.4.5-trimethoxybenzol, $C_6H_2(OH)(OCH_3)_3$ [1. 3. 4. 5].

277. H. Thoms und W. Drauzburg: Über die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydro-anethol.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Gibt man zu Dihydroanethol, $C_6H_4(C_2H_5)(OCH_3)$ [1.4], 25-proz. Salpetersäure, so tritt keine sichtbare Einwirkung ein, selbst nicht bei 8-tägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches oder beim Erwärmen desselben. Deutliche Veränderung zeigt sich indes bei Anwendung einer konzentrierten Säure. Versetzt man ein Gemisch gleicher Teile Dihydroanethol und Eisessig mit einem Gemisch gleicher Teile 45-proz. Salpetersäure und Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit schon in der Kälte gelb; auf dem Wasserbade angewärmt, tritt unter Entwicklung nitroser Dämpfe heftige Reaktion ein.

Das entstandene Reaktionsprodukt erweist sich als nicht einheitlich. Schon beim Abkühlen des Reaktionsgemisches scheiden sich aus demselben Krystalle ab, während der Boden des Gefäßes von einem dicken, korallenroten, nicht krystallisierenden Öl bedeckt ist.

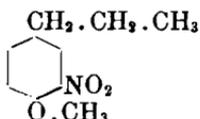
Die Krystalle konnten als Anissäure identifiziert werden. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Anethol hat Cahours¹⁾ das Entstehen von Anissäure neben Anisaldehyd bereits beobachtet. Daß dieser auch aus dem Dihydroanethol durch die oxydierende Einwirkung der Salpetersäure gebildet wird, konnte durch uns festgestellt werden.

Wird das nach dem Behandeln mit Soda und nach Entfernung des Anisaldehyds übrigbleibende Öl im luftverdünnten Raum destilliert, so geht zunächst noch unverändert gebliebenes Dihydroanethol über. Bei 169° und 9 mm Druck wird ein hellgelbes Öl erhalten, das sich als ein Mononitroderivat des Dihydroanethols erweist.

¹⁾ A. 56, 307; 41, 565.

Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe wurde das Mononitro-dihydroanethol einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. Hierbei resultierte eine Mononitro-anissäure vom Schmp. 186—187°, welche sich identisch erwies mit der von Salkowski¹⁾ dargestellten 3-Nitro-anissäure, $C_6H_3(COOH)(NO_2)(OCH_3)$ [1.3.4].

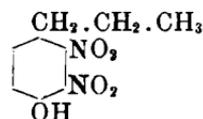
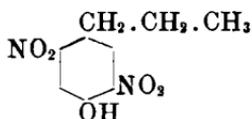
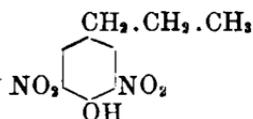
Hierdurch ist zugleich auch die Konstitution des bei der Nitrierung des Dihydroanethols entstandenen Mononitrodihydroanethols festgelegt, welches nunmehr als ein 1-Propyl-3-nitro-4-methoxybenzol,



bezeichnet werden kann.

Dieses war jedoch nicht das einzige Nitroprodukt, welches bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Dihydroanethol entstanden war. Es konnte noch ein zweites aufgefunden werden, welches beim Behandeln des Öls mit Sodalösung von dieser aufgenommen worden ist und sich nach dem Hinzufügen verdünnter Schwefelsäure aus der Natriumverbindung wieder abscheidet. Der hierbei entstehende krystallinische Niederschlag kann mit Wasserdämpfen verflüchtigt und so gereinigt werden.

Diese Verbindung zeigt die Eigenschaften eines Phenols, denn es ließ sich in gut krystallisierende Verbindungen, nämlich Acetyl- und Benzoylderivate, sowie in einen Kohlensäureester und in ein Urethan überführen. Methoxyl war nach Zeisel in dem Phenol nicht nachweisbar. Es enthält zwei Nitrogruppen. Über die Stellung dieser konnte zunächst nichts ausgesagt werden, doch da dieses Dinitroprodukt aus dem Mononitrodihydroanethol dargestellt werden kann, und die Konstitution des letzteren feststeht, so läßt sich hieraus folgern, daß bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Dihydroanethol zunächst das Mononitroprodukt entsteht, und daß dann die Salpetersäure sowohl oxydierend wirkt unter Beseitigung des Methyls der Methoxylgruppe, als auch gleichzeitig nitrierend. Für das auf diese Weise entstandene Dinitrophenol kommen die folgenden drei Konstitutionsformeln in Betracht:



¹⁾ A. 173, 52.

Nicht möglich war es, trotzdem dies wohl erwartet werden konnte, als Zwischenprodukt das Mononitropropylphenol,



aufzufinden. Auch konnte nicht die gleichzeitige Bildung einer der Nitroanissäuren beobachtet werden, woraus gefolgert werden muß, daß nach dem Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül des Dihydroanethols Salpetersäure die Oxydation der Propylgruppe zu einer Carboxylgruppe nicht zu bewirken vermag, während dies, wie oben ausgeführt, durch Kaliumpermanganat leicht geschieht. Bemerkenswert ist der bei den Phenoläthern unseres Wissens noch nicht beobachtete Fall, daß Salpetersäure aus einer Methoxylgruppe die Methylgruppe durch Oxydation beseitigt. In anderen Fällen, wie beim Dihydroasaron, wird durch die Einwirkung der Salpetersäure die ganze Methoxylgruppe entfernt und durch eine Nitrogruppe ersetzt.

Zur Feststellung der Konstitution des Dinitro-propylphenols wurde zunächst versucht, durch Oxydation der Alkylgruppe mittels Kaliumpermanganats zu einer Dinitro-oxybenzoesäure zu gelangen. Dieser Weg erwies sich jedoch als ungangbar.

Als Konstitution für das Dinitrophenol wurde von uns die erste der drei obigen Formulierungen angenommen, es also als ein 1-Propyl-3.5-dinitro-4-oxybenzol angesprochen.

Für die 3.5-Stellung erscheint uns das Verhalten des Amins bezeichnend. Reduziert man nämlich zu dem entsprechenden Diaminprodukt und diazotiert dieses, so erhält man einen braunen Farbstoff. Diese Reaktion tritt erfahrungsgemäß bei Metaaminen ein, indem sich dabei ein Molekül der diazotierten Verbindung mit einem der nicht-diazotierten unter Bildung der chromophoren Gruppe $\text{N}:\text{N}$ verbindet. Zu der 3-Stellung der zuerst eingetretenen Nitrogruppe kommt daher mit großer Wahrscheinlichkeit die 5 Stellung in Betracht. Diese Tatsache stimmt auch überein mit der analogen Bildung des *m*-Dinitrobenzols und der Dinitrobenzoesäure aus den entsprechenden Mononitroderivaten.

Das Diaminphenol erwies sich in freiem Zustande unbeständig. Das salzsaure Salz der Base ließ sich aber in genügender Menge zur Analyse reinigen. Auch dieses veränderte sich, wenn es nicht sehr gut getrocknet war, an der Luft sehr bald.

Aus dem Diaminphenol bzw. dem salzsauren Salz desselben ließen sich zwei gut charakterisierte Derivate, nämlich ein Acetyl- und Benzoylprodukt, darstellen. Das Acetylprodukt enthält zwei Acetylgruppen und zwar wurden die Aminogruppen acetyliert. Es ist daher in Alkali leicht löslich, ebenso in heißem Wasser. Das

Benzoylprodukt enthält drei Benzoylgruppen und ist in kaltem Alkali unlöslich. Weitere Nitrierung oder Halogenisierung des Dinitrophenols konnten nicht erzielt werden.

Experimenteller Teil.

Nitrierung des Dihydro-anethols.

20 g Dihydroanethol wurden mit ebensoviel 45-proz. Salpetersäure zusammengegeben. Das Gefäß wird mit einem Trichter bedeckt, durch den die an einer Turbine befindliche gläserne Rührvorrichtung geht. Die Turbine wird so stark als möglich in Gang gesetzt und das Wasserbad langsam angeheizt. Zeigt sich dabei eine leichte Braunfärbung des Reaktionsgemisches, so wird der Gang der Turbine verlangsamt. Die Reaktion tritt dann bald ein. Da bei Beginn der Einwirkung das Gemisch sich stark erwärmt, ist weiteres Erhitzen überflüssig. Nach beendeter Reaktion hat sich am Boden ein korallenrotes Öl abgesetzt, während sich darüber eine hellgelbe Flüssigkeit befindet. Läßt man letztere erkalten, so scheiden sich aus ihr hellgelbe Krystalle ab, die gesammelt und durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Durch Auskochen des Öls mit Wasser lassen sich weitere Mengen Krystalle gewinnen, die mit den ersteren identisch sind und sich als Anissäure (Schmp. 184°) erweisen.

0.1210 g Sbst.: 0.2796 g CO₂, 0.0601 g H₂O.

C₈H₈O₃. Ber. C 63.2, H 5.2.

Gef. » 63.01, » 5.55.

Anisaldehyd.

Nach Entfernung der Anissäure aus dem nitrierten Öl und Herausnehmen des in Natriumcarbonat löslichen Dinitrophenols wird mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und mit konzentrierter Bisulfatlauge geschüttelt. Die dabei entstehende krystallinische Abscheidung wird abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen, mit Natriumcarbonat zersetzt und das abgeschiedene Öl in Äther übergeführt. Es siedet bei 248° und erweist sich als Anisaldehyd.

0.3703 g Sbst.: 0.9507 g CO₂, 0.1936 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.6, H 5.9.

Gef. » 70.02, » 5.84.

Mononitro-dihydroanethol, C₆H₃(C₃H₇)(NO₂)(OCH₃)[1.3.4].

Nach Entfernung des Aldehyds wird das übrig gebliebene gelbliche Öl bis 230° erhitzt. Dabei destilliert eine fast farblose Flüssigkeit über, die zum größten Teile aus unverändertem Dihydroanethol besteht. Der über 230° siedende Anteil wird unter vermindertem Druck

destilliert. Es geht bei 164—169° ein Öl über bei 9 mm, das bei —6° vollständig erstarrt. Dies Öl erwies sich als Mononitrodihydroanethol.

0.8223 g Sbst.: 0.7310 g CO₂, 0.2027 g H₂O. — 0.1469 g Sbst.: 9.0 ccm N (12°, 756.2 mm).

C₁₀H₁₃O₃N. Ber. C 61.60, H 6.70, N 7.20.

Gef. » 61.85, » 7.03, » 7.31.

Die Methoxylbestimmung fiel, wie dies bei Nitrokörpern oft der Fall ist, etwas zu niedrig aus.

0.7085 g Sbst.: 0.8227 g J.

Für eine OCH₃-Gruppe. Ber. 15.9. Gef. 13.3.

Oxydation des Mononitro-dihydroanethols.

2 g des Öles wurden mit 20 g 20-prozentiger Schwefelsäure versetzt, und in kleinen Portionen fein gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugegeben. Durch geringe Anwärmung auf dem Wasserbade wird die Reaktion eingeleitet und solange Permanganat hinzugefügt, bis die Rotfärbung in der Wärme ca. 10 Minuten anhält. Die noch warme Lösung wird sodann filtriert. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 186—187° zeigen, den Schmelzpunkt der 3-Nitrosäure.

0.1357 g Sbst.: 0.2714 g CO₂, 0.0455 g H₂O. — 0.1121 g Sbst.: 6.7 ccm N (12.5°, 762 mm).

C₈H₇O₃N. Ber. C 48.71, H 3.58, N 7.11.

Gef. » 48.52, » 3.67, » 6.71.

1-Propyl-3.5-dinitro-4-oxy-benzol,

C₆H₂(C₃H₇)(NO₂)₂(OH) [1.3.5.4].

Das zur Entfernung der Anissäure mit Wasser ausgekochte Öl wird mit 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung solange extrahiert, als diese Lösung noch Rotfärbung zeigt. Durch Dekantieren und Filtrieren wird die Natriumcarbonatlösung von dem ungelöst gebliebenen Öl getrennt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Es scheiden sich Nadeln ab, die getrocknet dunkelrotgrünlich schillern und nach längerem Liegen an der Luft rotgelb gefärbt sind. Bei 264° sintern sie und zersetzen sich unter Verpuffung. Die abgesaugten Krystalle werden auf Tonplatten bei 100—110° getrocknet, sodann nach dem Pulverisieren mit wasser- und alkoholfreiem Äther gewaschen, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung zersetzt. Beim Stehenlassen im Eisschrank wird die anfangs milchige Fällung krystallinisch. Mit gespannten Wasserdämpfen läßt sich der Körper verflüchtigen; er erstarrt in der Vor-

lage zu gelben, bei 46° schmelzenden Krystallen. Diese sind in Alkohol, Äther und Ligroin leicht löslich, schwer in Wasser. Aus Äther krystallisiert die Verbindung in prismatischen Säulen. Die Analyse des über Phosphorpentoxyd und konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrockneten Produktes ergab folgende Werte:

0.1646 g Sbst.: 0.1880 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 0.2946 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.1836 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 760.9 mm). — 0.1710 g Sbst.: 17.9 ccm N (16.5°, 766.9 mm).

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 47.76, H 4.46, N 12.39.
Gef. » 47.72, 47.54, » 4.58, 4.82, » 12.32, 12.46.

Weiterhin wurden Versuche gemacht, das Kaliumsalz sowie das Silber-
salz des Din Nitrophenols zu analysieren. Dies gelang indes nicht, da die Ver-
bindungen sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzen. Mit 0.1857 g des-
Dinitrophenols wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel vorgenom-
men. Nach einstündiger Dauer wurde der Versuch abgebrochen, da sich kein
Niederschlag gebildet hatte.

Es ist also keine Methoxylgruppe in dem Körper vorhanden. Den Ergebnissen der Analyse und dem Verhalten desselben zufolge liegt ein Phenol, und zwar C₆H₂(C₃H₇)(NO₂)₂(OH) vor. Der Phenol-
charakter konnte durch nachstehend beschriebene Derivate erwiesen
werden.

Derivate des Dinitro-propylphenols.

1. Acetylderivat. 1g des Phenols wird mit ca. 0.5 g geschmolzenem
Natriumacetat und der berechneten Menge Essigsäureanhydrid am Rückfluß-
kühler $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht und in kaltes Wasser unter Umrühren ein-
gegossen. Dabei krystallisiert das erst ölige Produkt sehr bald. Es wurde
aus Ligroin unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Grünlich-gelbe
Nadeln vom Schmp. 89°. Der Körper ist in Natriumcarbonat sowie in Natron-
lauge unlöslich.

0.1568 g Sbst.: 0.2824 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1349 g Sbst.: 12.8 ccm
N (20°, 744.6 mm).

C₁₁H₁₂O₆N₂. Ber. C 49.25, H 4.48, N 10.44.
Gef. » 49.12, » 4.70, » 10.83.

2. Benzoylderivat. Das Benzoylderivat konnte nicht nach der
Schotten-Baumannschen Methode durch Benzoylierung mit Benzoylchlorid
in alkalischer Lösung erhalten werden, wohl aber mittels Benzoesäureanhy-
drids. Schmp. 86.5—87°.

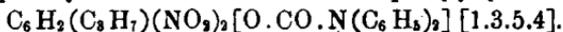
0.1605 g Sbst.: 0.3431 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.2177 g Sbst.: 15.3 ccm
N (18.5°, 766 mm).

C₁₆H₁₄O₆N₂. Ber. C 58.18, H 4.28, N 8.49.
Gef. » 58.30, » 4.54, » 8.29.

Versuchte Methylierung des Dinitro-propylphenols.

Die mit Methyljodid und Dimethylsulfat versuchte Methylierung führte zu keinem Resultate, obwohl die Versuchsbedingungen mannigfach abgeändert wurden. Auch beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung des Phenols in Methylalkohol konnte kein methyliertes Produkt erhalten werden.

Diphenylurethan des Dinitro-propylphenols,



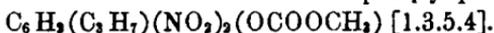
Nach der von Herzog¹⁾ angegebenen Methode wurde das Diphenylurethan dargestellt. Eine Lösung von 1 g des Dinitrophenols und der berechneten Menge Diphenylharnstoffchlorid wurde in Pyridin im Wasserbade 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser unter Umrühren gegossen und das Urethan unter Zusatz von Knochenkohle aus Ligroin umkrystallisiert. Der in Würfeln krystallisierende Körper schmilzt bei 136.5°.

0.1328 g Sbst.: 0.3053 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 10.7 ccm N (20.5°, 754.5 mm).

C₂₂H₁₉O₆N₃. Ber. C 62.69, H 4.55, N 9.98.

Gef. » 62.70, » 4.83, » 10.00.

Kohlensäureester des Dinitro-propylphenols,



0.4 g des gut gereinigten Natriumphenolats werden in Eiswasser gelöst chlorkohlensaures Methyl in Kältemischung auf ca. — 6° abgekühlt und tropfenweise die berechnete Menge unter Schütteln und Abkühlen in Kältemischung zugegeben. Es bildet sich nach ca. 10 Minuten ein Niederschlag. Aus Ligroin wurden nadelförmige, fast weiße Krystalle erhalten, die bei 85.5—86.5° schmelzen.

0.1480 g Sbst.: 0.2524 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1293 g Sbst.: 11.2 ccm N (21°, 750.9 mm).

C₁₁H₁₃O₇N₂. Ber. C 46.43, H 4.25, N 9.93.

Gef. » 46.51, » 4.55, » 9.97.

Mit dem Kohlensäureester wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel vorgenommen, die, wie aus den beim Mononitrodihydroanethol angegebenen Gründen hervorgeht, nur einen annähernden Wert lieferte.

0.1814 g Sbst.: 0.1310 g AgJ.

C₁₁H₁₃O₇N₂. Ber. OCH₃ 10.8. Gef. OCH₃ 9.44.

Überführung des Mononitro-dihydroanethols in das Propyl-dinitro-oxy-benzol.

Versetzt man Mononitrodihydroanethol mit der gleichen Gewichtsmenge 45-prozentiger Salpetersäure und erhitzt unter vorsichtigem

¹⁾ B. 41, 636 [1908].

Hinzufügen von konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so tritt unter Entwicklung nitroser Gase die Bildung des korallenroten Öles auf, welches nach der vorstehend beschriebenen Methode auf Dinitrophenol verarbeitet wurde. Das so gewonnene Dinitrophenol zeigte alle Eigenschaften des früher isolierten.

0.1717 g Sbst.: 0.2999 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 11.15 ccm N (14.5°, 765 mm).

C₉H₁₀O₅N₂. Ber. C 47.76, H 4.46, N 12.39.
Gef. » 47.64, » 4.77, » 12.07.

Die vorstehenden Versuche beweisen, daß das Mononitro-dihydroanethol das primäre bzw. Zwischenprodukt zwischen dem Dihydroanethol und dem Propyldinitrophenol darstellt.

Chlorhydrat des 1-Propyl-3.5-diamino-4-oxybenzols,
C₆H₂(C₃H₇)(NH₂·HCl)₂(OH) [1.3.5.4].

In alkalischer Lösung gelang die Reduktion des 1-Propyl-3.5-dinitro-4-oxybenzols nicht. Es wurde daher in folgender Weise verfahren.

10 g des Phenols wurden mit 100 ccm 25-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und nach und nach soviel Zinnspäne hinzugegeben, bis die durch das Phenol gelb gefärbte Lösung klar und farblos geworden und das auf der Säure schwimmende Phenol vollständig in Lösung übergegangen war. Aus der zinnhaltigen sauren Flüssigkeit wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelzinn abfiltriert und das klare Filtrat unter Durchleiten von Wasserstoff in luftverdünntem Raume eingedampft. Es schieden sich Krystalle ab, die sich in Alkohol mit brauner Farbe lösten. Diese alkoholische Lösung in Äther filtriert, ließ das Diaminochlorhydrat in fast weißer, feinkrystallinischer Form sich ausscheiden. In völlig trockenem Zustande war der Körper an der Luft haltbar. Zwecks Reinigung wurde er mehrere Male aus alkoholischer Lösung mit Äther ausgefällt und analysiert.

Die Werte der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, die im Bleichromatrohr vorgenommen wurde, sind nur infolge der Ergänzung durch die gut stimmenden Werte für Stickstoff und Chlor brauchbar.

0.1283 g Sbst.: 0.2098 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.1772 g Sbst.: 0.2066 g AgCl. — 0.1493 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 760.2 mm).

C₉H₁₆ON₂Cl₂. Ber. C 45.18, H 6.75, N 11.79, Cl 29.66.
Gef. » 44.60, » 7.25, » 11.59, » 30.04, 29.85.

Acetylderivat des 1-Propyl-3.5-diamino-4-oxybenzols,
C₆H₂(C₃H₇)(NHCOCH₃)₂(OH)[1.3.5.4].

Das Chlorhydrat des Diamins wurde in ausgekochtem Wasser gelöst und in geringem Überschuß Natriumacetat und freie Essigsäure, dann nach dem

Abkühlen in großen Abständen tropfenweise Essigsäureanhydrid zugeben. Geschah die Zugabe des Anhydrides schneller, oder wurde nicht sehr stark gekühlt, so bildeten sich harzige Klumpen, die sich nur schwierig reinigen ließen. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Auch in heißem Wasser war er löslich und krystallisierte daraus in Nadeln. Er schmilzt bei 161.5–162°. Eine Acetylierung mittels Acetylchlorid in alkalischer Lösung gelang nicht.

0.1426 g Sbst.: 0.3269 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 14.8 ccm N (13.5°, 756 mm).

C₁₃H₁₈O₂N₂. Ber. C 62.86, H 7.25, N 11.20.

Gef. » 62.52, » 7.40, » 11.08.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß der Körper 2 Acetylgruppen aufgenommen hat. Diese Gruppen sind an die Aminogruppen getreten, so daß der Phenolcharakter des Körpers bestehen blieb. Er löst sich leicht in kalten Alkalien und läßt sich durch Säuren wieder ausfällen.

Benzoylderivat des 1-Propyl-3,5-diamino-4-oxybenzols,
C₆H₂(C₃H₇)(NHCOC₆H₅)₂(OCOC₆H₅)[1.3.5.4].

5 g des Dinitrophenols wurden mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die Salzsäurelösung des Amins zusammen mit dem SnCl₂ wurde abfiltriert und so viel Natronlauge zugegeben, bis sich das entstandene Sn(OH)₂ gelöst hatte. Die etwas bräunliche, stark alkalische Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und nach der Schöten-Baumannschen Methode benzoyliert. Es schied sich bald ein fast weißer Körper ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 198° zeigte. Er krystallisiert in feinen Nadeln, die sich zu Rosetten zusammenlagern. In Wasser ist der Körper nicht löslich, ebensowenig in Alkalien. Aus der Elementaranalyse, sowie aus der Unlöslichkeit des Körpers in starkem Alkali geht hervor, daß er dreifach benzoyliert ist.

0.1839 g Sbst.: 0.5021 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1393 g Sbst.: 6.8 ccm N (11°, 766.5 mm).

C₃₀H₂₆O₄N₂. Ber. C 75.28, H 5.48, N 5.86.

Gef. » 75.11, » 5.59, » 5.89.

Eine Diazotierung des Diamins gelang nicht; es bildete sich bei der Einwirkung von Natriumnitrit, ob sie nun bei – 9°, bei 0° oder bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wurde, stets ein brauner Farbstoff. Diese Farbstoffe, die der Bismarckbraun-Reihe angehören, gelten als Charakteristikum der in *m*-Stellung befindlichen Aminogruppen.