gleichzeitig die Reaction der Lösung durch allmähliche Zugabe von Natronlauge schwach alkalisch gehalten wurde. Der Beschreibung von Steudel entsprechend, fiel dabei ein amorpher Niederschlag aus, der ausser dem Phenylcyanat-Glucosamin etwas Diphenylharnstoff enthielt. Er wurde nach dem Filtriren und Auswaschen mit kaltem Wasser mit 20-procentiger Essigsäure (auf 1 g angewandte Säure etwa 15 ccm) übergossen und auf dem Wasserbade abgedampft. Der krystallinische Rückstand liess sich durch Auslaugen mit wenig Alkohol und Aufstreichen auf Thon von schmierigen Bestandtheilen befreien und bestand dann zum allergrössten Theil aus dem Anhydrid des Phenylcyanat-Glucosamins. Seine Menge betrug etwa 45 pCt. derjenigen Quantität, welche nach dem Reduktionsvermögen der Flüssigkeit hätte entstehen können. Für die Analyse wurde das Präparat zuerst aus heissem Alkohol, dann noch einmal aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Es hatte dann den von Steudel angegebenen Schmp. 210—211° (uncorr.) und die Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_5N_2$.

0.1858 g Sbst.: 0.3784 g CO_2 , 0.0969 g H_2O . — 0.1967 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 779 mm).

Ber. C 55.68, H 5.77, N 9.99

Gef. » 55.54, » 5.85, » 10.21.

Wie man sieht, entspricht obige Bildung des Glucosamins genau der Entstehung von Zuckern aus den entsprechenden einbasischen Säuren und ist zweifellos eine ebenso allgemeine Reaction. Durch qualitative Versuche haben wir uns z. B. überzeugt, dass die Reduction der früher von uns beschriebenen Galaheptosaminsäure nach dem gleichen Verfahren ausgeführt werden kann. Man wird auf diese Weise also eine grössere Zahl von Verbindungen gewinnen können, die ähnlich dem Glucosamin constituirt sind.

7. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber einige Derivate des Diphenylamins und der Tolylyphenylamine.

(Eingegangen am 12. December 1902.)

Unsere Untersuchungen im Gebiete der Farbstoffe haben uns dazu geführt, einige Derivate des Diphenylamins und der Tolylyphenylamine herzustellen. Der Zweck der nachstehenden Veröffentlichung ist, mehrere Lücken in der Literatur auszufüllen, da unter diesen Körpern nur die *o*- und *p*-Tolyl-*o*-,*p*'-dinitrophenylamine, so weit wir wissen, beschrieben sind.

o-Tolyl-2'.4'-dinitrophenyl-amin,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^{2'.4'}$.

Dieser Körper, welchen Leymann¹⁾ und Muttelet²⁾ schon beschrieben haben, wurde erhalten, indem man ein Gemenge von 11 g *o*-Toluidin, 20 g Dinitrochlorbenzol und 10 g geschmolzenem Natriumacetat während einer Stunde im Oelbade auf 200° erhitzte. Nachdem das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure behandelt, gewaschen und getrocknet worden war, wurde es aus einem Gemisch von 1 Theil Aceton und 3—4 Theilen Alkohol umkrystallisirt. Es bildet citronengelbe Prismen vom Schmp. 129°. Die oben genannten Autoren haben ihm den Schmp. 101—102° gegeben, und der Eine beschreibt den Körper als rothbraune Nadeln, der Andere als von orangegelber Farbe. Es ist anzunehmen, dass sie ein nicht vollkommen gereinigtes Product unter den Händen gehabt haben. Wir haben beobachtet, dass der Körper in zwei Modificationen krystallisirt, welche bei derselben Temperatur schmelzen. Die eine Modification besteht aus citronengelben Prismen, die andere aus orangefarbenen Nadeln, welche letztere beim Erwärmen in die citronengelbe Modification übergeht. Wir haben die Bedingungen, unter welchen sich die orangefarbene Modification bildet, nicht genau festgestellt; jedoch haben wir bemerkt, dass sich beim langsamen Krystallisiren aus viel Alkohol, oder aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, die orangefarbenen Krystalle nach den citronengelben absetzen, welche Letzteren man sehr leicht erhält. Das Tolyldinitrophenylamin ist sehr löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig löslich in Aether, schwer löslich in Ligroin, ziemlich löslich in heissem Alkohol.

0.1674 g Sbst.: 23.2 ccm N (14°, 729 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.64.

Wenn man das oben beschriebene Product unter noch näher zu bestimmenden Bedingungen während 1 Stunde auf dem Wasserbade mit 4 Theilen Salpetersäure der Dichte 1.2 erhitzt, wird es theilweise mono- und theilweise di-nitriert.

Das Mononitroproduct krystallisirt aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol in Form von kleinen, prismatischen, rothbraunen Krystallen vom Schmp. 158°. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig löslich in Aether und sehr wenig löslich in Ligroin. Es löst sich in heissem Alkohol.

0.1554 g Sbst.: 25.1 ccm N (16°, 724 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.93.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1236 [1882], und Inauguraldissertation.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 14, 391—432.

Das Dinitroproduct krystallisirt in schönen, gelben Prismen aus einem Gemenge von Aceton und Alkohol. Es ist leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, etwas löslich in heissem Benzol, Aethyl- und Methyl-Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Schmp. 190°.

0.2300 g Sbst.: 40.3 ccm N (22°, 736^{mm}).

$C_{13}H_9O_3N_5$. Ber. N 19.28. Gef. N 19.20.

Wir haben ferner *o*-Toluidin mit Pikrylchlorid condensirt und ein

erhalten.

Dieses Product krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in schönen, glänzenden, orangeröthen Prismen vom Schmp. 164°. Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig löslich in Aether, sehr wenig löslich in Ligroin; löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol.

0.1269 g Sbst.: 20 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{13}H_{10}O_6N_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.74.

Dieser Körper, welcher analog dem entsprechenden Orthoderivat dargestellt wird, krystallisirt aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol in sehr kleinen, ockerrothen Nadeln, welche zu Bündeln vereinigt sind, und schmilzt bei 161°. Er ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Aether. Sehr wenig löslich in heissem Eisessig, mässig löslich in heissem Alkohol.

0.1558 g Sbst.: 22 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.60.

Bei der Nitrirung dieser Verbindung haben wir ein Product erhalten, das aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel krystallisirte. Wir konnten daher weder den Schmelzpunkt bestimmen, noch eine Analyse machen.

Dieses schon bekannte Product (rothe Nadeln vom Schmp. 137°) wurde von uns dargestellt, um es der Nitrirung zu unterwerfen. Indem wir die oben angegebenen Bedingungen anwandten, haben wir eine Verbindung erhalten, welche nach der Krystallisation aus Alkohol bei 219° schmolz. Das Product krystallisirt in dicken, rothbraunen

Prismen, und entspricht in seiner Zusammensetzung einem Tetra-nitro-*p*-Tolyl-phenyl-amin. Es besitzt dieselben Eigenschaften wie die bereits beschriebenen Nitrirungsproducte.

0.1338 g Sbst.: 23.4⁵ ccm N₂ (16°, 727 mm).

C₁₃H₉O₈N₅. Ber. N 19.28. Gef. N 19.49.

Das noch nicht beschriebene Acetylderivat des *p*-Tolyl-2'.4'-dinitrophenyl-amins, mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmp. 141—142°. Es ist sehr löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

0.1613 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 724 mm).

C₁₅H₁₃O₅N₃. Ber. N 13.33. Gef. N 13.35.

2-Chlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin,
(Cl)²C₆H₄.NH.C₆H₃(NO₂)₂^{2'.4'}.

Dieses Derivat, welches aus *o*-Chloranilin und 2.4-Dinitro-chlorbenzol dargestellt wurde, krystallisirt aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol in langen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 148—149°. Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig löslich in Aether, sehr wenig in Ligroin. In heissem Alkohol ist es ziemlich löslich und krystallisirt beim Erkalten aus.

0.1406 g Sbst.: 18⁵ ccm N (16°, 731 mm).

C₁₂H₈O₄N₃Cl. Ber. N 14.31. Gef. N 14.34.

Durch Nitriren dieses Productes in der üblichen Weise erhielt man ein Chlor-trinitro-diphenylamin, welches aus verdünntem Aceton in kleinen, gelben Prismen vom Schmp. 165—166° krystallisirte und dieselben Eigenschaften besass, wie die vorher beschriebenen Körper. Die Constitution dieser Substanz wurde als die eines

2'-Chlor-4.2'.4'-trinitro-diphenylamins,
(NO₂)⁴(Cl)²C₆H₃.NH.C₆H₃(NO₂)₂^{2'.4'},

festgestellt.

Denn man erhält eine Verbindung von ganz den gleichen Eigenschaften, wenn man 4.2'.4'-Trinitro-diphenylamin, in Eisessig gelöst, mit Natriumchlorat und Salzsäure chlorirt; 4.2'.4'-Trinitro-diphenylamin vom Schmp. 187—188° (Austen¹⁾) war durch Schmelzen von Dinitrochlorbenzol und *p*-Nitranilin bei Gegenwart von Natriumacetat dargestellt worden.

0.1326 g Sbst.: 20.9 ccm N (25°, 733 mm).

C₁₂H₇O₆N₄Cl. Ber. N 16.54. Gef. N 16.93.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1250 [1874].

3-Chlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin,
 $(\text{Cl})^3\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^{2'.4'}$,

krystallisirt aus Aceton, dem man Wasser oder Alkohol zusetzt, in Aggregaten von gelbrothen, filzigen Nadeln vom Schmp. 182—183° Es ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

0.1874 g Sbst.: 24.6 ccm N (21°, 732 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. N 14.31. Gef. N 14.39.

Es liefert durch Nitrirung ein Chlor-trinitro-diphenylamin, welches wir indessen, wie die Analyse zeigt, wegen Substanzmangel nicht in ganz reinem Zustande erhielten. Der höchste Schmelzpunkt war 209°. Dieses Derivat ist ein gelber Körper von undeutlicher Krystallisation, sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

0.1816 g Sbst.: 27.6 ccm N (24°, 730 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. N 16.54. Gef. N 16.35.

4-Chlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin,
 $(\text{Cl})^4\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^{2'.4'}$,

bildet kleine, orangerothe Nadeln vom Schmp. 165°, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn; Eisessig und Alkohol lösen es in der Hitze, beim Erkalten krystallisirt es aus.

0.1412 g Sbst.: 18.4 ccm N (18°, 731 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. N 14.31. Gef. N 14.47.

Es liefert beim Nitriren ein *p*-Chlor-tetranitro-diphenylamin, welches aus einem Gemenge von Aceton und Alkohol in bernsteingelben Prismen vom Schmp. 182—183° krystallisirt und dieselben Eigenschaften besitzt wie das vorher beschriebene Nitroderivat.

0.1449 g Sbst.: 24.1 ccm N (18°, 728 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_5\text{Cl}$. Ber. N 18.25. Gef. N 18.38.

2.4-Dichlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin,
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}_2)^{2.4}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^{2'.4'}$,

wurde aus 2.4-Dichloranilin dargestellt; es krystallisirt aus verdünntem Aceton in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 166°; es ist sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn

0.1250 g Sbst.: 15.5 ccm N (29°, 731 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2$. Ber. N 12.80. Gef. N 13.00.

Dieses Derivat liefert durch Nitrirung ein Dichlor-tetranitro-diphenylamin, welches aus verdünntem Aceton in dicken, schwefelgelben Prismen vom Schmp. 198° krystallisirt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie die schon beschriebenen Nitrirungsproducte.

0.1177 g Sbst.: 18.7 ccm N (26° , 732 mm).

$C_{12}H_5O_8N_5Cl_2$. Ber. N 16.75. Gef. N 16.95.

Wir haben das 2,4-Dinitro-chlorbenzol auch mit *o*-Toluidin-*p*-sulfosäure und *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure, sowie mit den Amiden dieser Säuren condensirt und dabei die folgenden Derivate erhalten, welche unseres Wissens noch nicht beschrieben sind.

4-Methyl-2',4'-dinitro-diphenylamin-3-sulfosaures Natrium,
 $(SO_3Na)^3(CH_3)^4C_6H_3.NH.C_6H_3(NO_2)_{2'}^{2'4'}$.

Dieses Derivat wurde durch Erhitzen von *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure, Chlordinitrobenzol und geschmolzenem Natriumacetat während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $150-160^{\circ}$ erhalten und aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält so lange, rothe Prismen, löslich in Wasser und Alkohol.

0.2110 g Sbst.: 21.8 ccm N (23° , 734 mm).

$C_{13}H_{10}O_7N_3SNa$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.23.

Das entsprechende Derivat der *o*-Toluidin-*p*-sulfosäure zeigt dieselben Eigenschaften wie das soeben beschriebene, nur sind die Prismen gelb.

0.1435 g Sbst.: 14.6 ccm N (19° , 726 mm).

$C_{13}H_{10}O_7N_3SNa$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.16.

Geht man von den entsprechenden Sulfamiden aus, so erhält man

4-Methyl-2',4'-dinitro-diphenylamin-3-sulfosäureamid,
 $(SO_2.NH_2)^3(CH_3)^4C_6H_3.NH.C_6H_3(NO_2)_{2'}^{2'4'}$,

welches in schönen, gelben Prismen vom Schmp. 255° krystallisirt, Es ist löslich in heissem Aceton, wenig löslich in heissem Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. Es löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe auf und fällt beim Ansäuern wieder aus.

0.2382 g Sbst.: 34 ccm N (15° , 725 mm).

$C_{13}H_{12}O_6N_4S$. Ber. N 15.91. Gef. N 15.94.

Das

2-Methyl-2',4'-dinitro-diphenylamin-5-sulfosäureamid,
 $(SO_2.NH_2)^5(CH_3)^3C_6H_3.NH.C_6H_3.(NO_2)_{2'}^{2'4'}$,

krystallisirt in langen, hellgelben Prismen vom Schmp. 209° . Es ist leicht löslich in Aceton, löslich in heissem Alkohol und Eisessig,

schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Es löst sich, wie sein Isomeres, in Alkalien mit dunkelrother Farbe und fällt beim Ansäuern aus.

0.1720 g Subst.: 25.3 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{13}H_{12}O_6N_4S$. Ber. N 15.91. Gef. N 15.99.

Wir möchten Hrn. Dr. G. Dörr für seine Hilfe bei der Ausführung eines Theils dieser Arbeit auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

8. C. A. Bischoff und F. Reinfeld: Formaldehydderivate aliphatischer Basen.

(Eingegangen am 1. December 1902.)

Die Umsetzung von Formaldehyd mit Aethylendiamin hatte das Diäthylentetramethylentetramin¹⁾ ergeben:

Bei analogen Reactionen waren aus Trimethyldiamin eine Combination des centralen Achtringes mit zwei Sechsringen, aus Tetramethyldiamin (Putrescin) mit zwei Siebenringen und endlich aus Pentamethyldiamin (Cadaverin) mit zwei Achtringen zu erwarten. Diese Körper entstehen nicht, was wohl auf die Spannungsverhältnisse zurückgeführt werden kann. Ebenso glatt wie das Aethylendiamin reagirt auch in nahezu quantitativer Weise nur das Pentamethyldiamin, aber das Product muss nach seiner Schwerlöslichkeit und seiner Nichtflüchtigkeit als ein Polymeres der einfachen Form:

angesehen werden.

25 g Trimethyldiamin wurden allmählich zu 70 ccm einer 32-procentigen wässrigen Formaldehydlösung zugegeben. Die Temperatur, die anfangs auf 70° stieg, wurde weiterhin unterhalb 60° gehalten. Nachdem die Ingredientien längere Zeit geschüttelt worden, war noch basischer Geruch wahrzunehmen. Es wurden daher noch 10 ccm Formaldehydlösung zugefügt, geschüttelt und dann das Wasser im Vacuum abdestillirt. Aus dem Destillat konnten 5.6 g öliges Chlorhydrat gewonnen werden. Beim weiteren Destilliren trat Tri-

¹⁾ C. A. Bischoff, Diese Berichte 31, 3254 [1899].