Über einige Amido- und Amidooxydiphenylamine;

von

R. Gnehm.

II. Teil.

Bearbeitet mit Herrn G. Weber.¹⁾

1. Dimethyl-p-diamidodiphenylamin.

Das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin kann erhalten werden: durch Oxydation eines Gemisches von Dimethyl-p-phenylen-diamin und Anilin und Reduktion des entstandenen Indamins; durch Kondensation von p-Amidophenol und Dimethyl-p-phenyldiamin.

A) Darstellung aus dem Indamin.

Man löst 100 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in 2 l Wasser und gibt unter Umrühren und Erwärmen auf 40°–50° so lange Zinkstaub (80–100 g) zu, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand 2–3 mal mit heißem Wasser ausgewaschen.

Eine solche Lösung wurde je zu den folgenden Oxydationsversuchen verwendet.

a) Oxydation mit Natriumbichromat.

Die nach den vorstehenden Angaben erhaltene Lösung versetzt man mit 65 g salzsaurem Anilin (1 Mol.) und 42 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), kühlt auf 0° ab und läßt unter Umrühren eine Lösung von 79 g Natriumbichromat zutropfen unter der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Durch Zusatz von Kochsalz fällt das Indamin, stets durch Chromoxyd verunreinigt, das selbst im Laufe der Verarbeitung nicht entfernt werden kann, aus.

¹⁾ Ausführlicheres s. „Über einige Amido- und Amidooxydiphenylaminsalze“. Inaug.-Diss. von G. Weber. Zürich 1903.

b) Oxydation mit Natriumhypochlorit.

In der aus 100 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat bereiteten Reduktionsflüssigkeit werden 65 g Anilinchlorhydrat gelöst. Unter Umrühren läßt man bei 0° nach und nach 1600 ccm 5 prozent. Natriumhypochloritlösung in die Lösung einfließen. Steigt die Temperatur, so tritt Chinongeruch auf; in diesem Falle unterbricht man den Zulauf und kühlt zunächst wieder auf 0° ab, ehe die Operation weiter geführt wird. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe, durch Aussalzen und Filtrieren von Indamin getrennt, mit einem Tropfen Hypochloritlösung keine blaugrüne Färbung mehr erzeugt.

Am Schluß scheidet sich ein Teil des Dimethylindamins aus, der Rest wird durch Kochsalz gefällt und der Niederschlag durch Nutschen und 2—3 maliges Waschen mit Ammoniak gereinigt. Das hierbei erhaltene Produkt ist nur mit kleinen Mengen von Zinkhydroxyd vermischt.

Reduktion des Dimethylindamins.

Für die Herstellung der Leukobase, des Dimethyl-p-diamidodiphenylamins, wurde das Dimethylindamin mit folgenden Reduktionsmitteln behandelt: a) Zinnchlorür und Salzsäure; b) Zink und Salzsäure; c) Zink und Essigsäure.

a) Reduktion mit Zinnchlorür.

Das Indamin (mit Bichromat hergestellt) wird in feuchtem Zustande in schwach säurehaltigem Wasser gelöst und unter Umrühren so lange mit einer schwach sauren Zinnsalzlösung versetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Nun wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom SnS_2 abfiltriert und der Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser gründlich gewaschen. Zur Abscheidung der Base wird das Filtrat mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin fällt als rötlich gefärbter Niederschlag aus; derselbe wird filtriert, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen und, weil durch Zink- und Chromoxyd stark verunreinigt, mit viel Wasser unter Zugabe von etwas Zinkstaub ausgekocht. Das Filtrat

scheidet beim Erkalten die Base in fast farblosen Nadeln ab. (Diese Methode gibt schlechte Ausbeuten.)

b) Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Dieses Reduktionsmittel empfiehlt sich für Indamin, das durch Oxydation mit Hypochlorit dargestellt wurde. Die Reduktion wird zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt:

Das aus 100 g salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin erhaltene Indamin wird noch feucht in 3 l Wasser, welches mit wenig Salzsäure schwach angesäuert ist, gelöst und mit 35 g Zinkstaub versetzt; unter gutem Schütteln läßt man nun so lange verdünnte Salzsäure zu der Lösung des Indamins zufließen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Zweckmäßig ist es, die Lösung durch Einwerfen von Eisstücken zu kühlen, da sonst bei der zwar geringen, aber immerhin bemerkbaren Temperatursteigerung noch nicht reduziertes Dimethylindamin leicht zersetzt wird. Die reduzierte Lösung wird filtriert und das Filtrat mit Sodalösung alkalisch gemacht; es fällt ein voluminöser Niederschlag aus, bestehend aus Zinkhydroxyd und der Leukobase; um die letztere zu gewinnen, wird der Niederschlag mit Wasser unter Zusatz von Zinkstaub ausgekocht und filtriert; im Filtrat scheidet sich das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin in fast weißen Nadeln aus. Die Ausbeute ist aber sehr schlecht, denn es gelingt nicht, die Base vollständig aus dem voluminösen Zinkhydroxydniederschlag auszuziehen.

Bedeutend bessere Ausbeuten erhält man, wenn mit überschüssigem Ammoniak alkalisch gemacht wird; das anfänglich ausgeschiedene Zinkhydroxyd löst sich wieder auf und es hinterbleibt die Base, die abfiltriert und mit verdünntem Ammoniak gewaschen wird. Zur vollständigen Entfernung des Zinks wird diese noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder mit einem Überschuß von Ammoniak gefällt. Das so erhaltene Produkt ist aschenfrei, aber ziemlich stark rot gefärbt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 %.

c) Reduktion mit Zink und Essigsäure.

Nach dieser Methode wird das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin in ganz weißer, und fast chemisch reiner Form erhalten. Das Dimethylindamin wird gleich wie im vorhergehenden Fall

in 3 l mit Essigsäure ganz schwach angesäuertem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 35 g Zinkstaub versetzt; unter tüchtigem Umrühren läßt man nun so lange verdünnte Essigsäure zufließen, bis die Lösung farblos ist; im Filtrat kann nun das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden. Man filtriert vom Zinksulfidniederschlag ab, wäscht denselben mit verdünnter Essigsäure zweimal gut aus und scheidet in den vereinigten Filtraten die Leukobase mit Soda als flockigen, ganz weißen Niederschlag ab, filtriert und wäscht mit schwach ammoniakhaltigem Wasser aus. Diese Methode hat nicht nur den Vorteil, daß sämtliches Zink ausgefällt wird, sondern daß der in der Lösung vorhandene Schwefelwasserstoff bei der Abscheidung der Base deren Oxydation zum Farbstoff verhindert; man erhält auf diese Art direkt ein fast chemisch reines Produkt, welches, um weiter verarbeitet zu werden, nicht mehr gereinigt werden muß.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 %—65 %.

B) Darstellung aus Dimethyl-p-phenylendiamin und p-Amidophenol.

Die Kondensation erfolgt unter Ammoniak- oder unter Wasseraustritt im Sinne der folgenden Gleichungen:

Werden die beiden Substanzen für sich allein erwärmt, so vollzieht sich der Reaktionsverlauf unter starker Ammoniakentwicklung hauptsächlich nach 1., während bei Gegenwart von Chlorzink vorzugsweise das p-Diamidoderivat entsteht. Zur Gewinnung desselben werden 7 g Dimethyl-p-phenylendiamin und 5,5 g p-Amidophenol unter Zusatz von 3 g Chlorzink in einem weiten, starken reagensglasartigen Gefäß im Kohlensäurestrom so lange im Ölbad auf 150° erhitzt, bis die Entwicklung von Wasser aufhört, worauf die Schmelze in verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Man filtriert von harzigen Bestandteilen ab, versetzt das Filtrat mit 6 g Natriumacetat und leitet in die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff ein, bis alles Zink gefällt ist. Der Zinksulfid-

niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit verdünnter Essigsäure gewaschen. Im Filtrat wird die Base durch Soda gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol kann das Produkt gereinigt werden.

Eigenschaften. Dimethyl-p-diamidodiphenylamin besitzt ausgesprochenen Basencharakter, ist leicht löslich in Säuren, bildet mit denselben Salze und ist unlöslich in Alkalien. Oxydationsmittel verwandeln die Leukoverbindung äußerst leicht in den Farbstoff.

In kaltem Wasser ist die Base so gut wie unlöslich, in viel kochendem Wasser löst sie sich dagegen ziemlich leicht; wird eine solche Lösung mit etwas Zinkstaub einige Zeit zum Sieden erhitzt und filtriert, so scheidet sich im Filtrat die Base in ganz weißen Nadeln aus; ein solch reines Produkt färbt sich erst nach längerer Zeit schwach bläulichgrau.

In Alkohol, Benzol, Petroläther, Essigäther und Pyridin ist die Base spielend löslich; in der Kälte ist sie schwer, dagegen in der Wärme leicht löslich in Äther und Ligroin. Schmelzp. 116° .

Die Base wird neuerdings zur Herstellung eines Oxydationsschwarz empfohlen (D.R.P. 134559).

0,1454 g Substanz gaben 0,0959 g H_2O und 0,3940 g CO_2 .

0,1594 g Substanz gaben 0,1055 g H_2O und 0,4334 g CO_2 .

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3$:		Gefunden:	
C	74,0	74,09	74,12 %
H	7,49	7,29	7,32 „

Salze entstehen am besten durch Vermischen der Komponenten in ätherischer Lösung. Die beständigsten liefern die anorganischen Säuren, während die organischen Säuren Salze geben, die schon beim Liegen an der Luft verharzen.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{17}N_3, 2HCl$.

In die gut gekühlte Lösung der Base in absolutem Äther wird Salzsäuregas eingeleitet. Es scheidet sich ein schwach gelblich gefärbtes Öl ab, das nach einiger Zeit zu deutlich ausgebildeten Nadeln erstarrt. In Alkohol ist das salzsaure Salz selbst in der Kälte leicht löslich; wird eine heiß gesättigte alkoholische Lösung mit Äther bis zum Auftreten

einer schwachen Trübung versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in weißen Nadeln ab.

0,1491 g Substanz gaben 0,1420 g AgCl.

0,1036 g Substanz gaben 0,0996 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3, 2HCl$:		Gefunden:	
HCl	24,33	24,21	24,42 %.

Sulfat.

Um das schwefelsaure Salz zu erhalten, wird die Base in Äther gelöst und nun so lange tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von Schwefelsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; man filtriert ab und wäscht den Filtrückstand mit Äther aus; das Auswaschen muß gründlich vorgenommen werden, da sonst das Salz leicht verharzt. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert das Sulfat in schönen silberglänzenden Blättchen.

0,1011 g Substanz gaben 0,0727 g $BaSO_4$.

0,1394 g Substanz gaben 0,1000 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3, H_2SO_4$:		Gefunden:	
H_2SO_4	30,14	30,16	30,12 %.

Acetylierung des Dimethyl-p-diamidodiphenylamins.

Durch Behandlung mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid kann das Dimethyl-p-diamidodiphenylamin leicht in ein Triacetylderivat übergeführt werden.

a) Acetylierung mit Eisessig.

5 g der Base werden mit 30 g Eisessig 8 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und das gebildete Acetylderivat durch Alkalisieren mit Soda aus der Lösung als graugefärbter Niederschlag abgeschieden. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel heißem Wasser versetzt, daß eine kleine Trübung entsteht. Mit einem Tropfen Alkohol wird diese wieder zum Verschwinden gebracht, die Lösung darauf unter Zusatz von Tierkohle einige Zeit gekocht und filtriert. Im Filtrat scheidet sich der Acetylkörper in Nadeln aus. Durch wiederholte Behandlung werden weiße Nadeln vom Schmelzp. 142° erhalten.

b) Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

5 g Base werden mit 20 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, das überschüssige Anhydrid durch Destillation zum größten Teil entfernt und der noch warme Rückstand in Alkohol gelöst. Sodalösung scheidet den Körper als hellbraunes Pulver aus. Die Reinigung geschieht wie oben.

c) Acetylierung mit Acetylchlorid.

Diese Methode liefert qualitativ und quantitativ die besten Resultate. In der Lösung von 2 g Base in 30 ccm Äther werden 6 g Potasche suspendiert und in diese Mischung unter gutem Schütteln tropfenweise 3 g Acetylchlorid (in Äther gelöst) einfließen gelassen. Man erwärmt einige Zeit am Rückflußkühler, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Äther, dann mit Wasser und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Die Acetylverbindung ist leicht löslich in Säuren, Alkohol, Benzol, Essigäther, Anisol und Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin und Alkalien. Die saure Lösung gibt mit Kaliumbichromat keine Blaufärbung.

0,4910 g Subst. verbrauchten 41,72 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH = 0,2504 g CH_3COOH .

0,8747 g Subst. verbrauchten 31,89 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH = 0,1913 g CH_3COOH .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8$:	Gefunden:
CH_3COOH	50,98	51,00 51,08 %.

Kondensation der Base mit 1,2,4-Dinitrochlorbenzol.

Die Vereinigung der beiden Körper unter HCl-Austritt erfolgt in Gegenwart eines Neutralisationsmittels ziemlich leicht.

3,4 g der Base, 4 g Dinitrochlorbenzol und 3,5 g Natriumacetat werden in Alkohol gelöst und 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen in Wasser fällt das Kondensationsprodukt als ein amorpher Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen wird.

Zur Reinigung wird das Produkt mehrmals aus Benzol-Ligroin umkristallisiert; man erhält kleine hellgelblich gefärbte

Würfel vom Schmelzp. 209° . Diese sind leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Essigäther, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Ligroin.

0,1736 g Substanz gaben 27,4 cem N bei 16° und 734 mm B.

0,1521 g Substanz gaben 23,8 cem N bei $15,8^{\circ}$ und 712 mm B.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4N_6$:		Gefunden:	
N	17,81	18,06	18,14 %.

Schwefelfarbstoff. Wird Dimethyl-p-diamidodiphenylamin, ähnlich dem entsprechenden Hydroxyderivat — dem Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin — z. B. nach dem Verfahren des D.R.P. 134947 der Schwefelschmelze unterworfen, so tritt keine Farbstoffbildung auf. Die Base löst sich in Schwefelalkali nicht auf, sondern klebt als schwarze, schmierige Masse an den Gefäßwänden und am Rührer.

Die Verhältnisse ändern sich sofort durch einen Zusatz von Phenol. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich ein Farbstoff, der Baumwolle aus schwefelnatriumhaltigem Bade gelb färbt. Zu dessen Darstellung werden 15 g Phenol und 10 g Schwefel im Ölbad auf 200° — 250° erhitzt und langsam mit 5 g Dimethyldiamidodiphenylamin versetzt. Nachdem alles eingetragen, wird bis zum Aufhören der H_2S -Entwicklung weiter erwärmt. Zur Reinigung löst man die Schmelze in Natronlauge, filtriert und fällt im Filtrat den Farbstoff als gelbbraunen, amorphen Niederschlag. Er löst sich in Pyridin, in Essigäther, Aceton und Amylalkohol.

2. Dimethyl-triamido-diphenylamin,

Mit der Darstellung dieser Verbindung bezweckten wir, den Einfluß einer weiteren NH_2 -Gruppe im Molekül bei der Schwefelschmelze kennen zu lernen.

Diese Base bildet sich bei der Reduktion des aus Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Phenylendiamin entstehenden Indamins.

Darstellung des Indamins. 56 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat werden nach der auf Seite 223 angegebenen

Art reduziert; zu der Reduktionsflüssigkeit wird eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von 32 g Metaphenylendiamin gegeben, die Lösung durch eine Kältemischung auf 0° abgekühlt und nun langsam so lange mit einer Hypochloritlösung versetzt, bis eine filtrierte Probe der zu oxydierenden Flüssigkeit mit einem Tropfen Hypochloritlösung keine stärkere Färbung mehr aufweist. Das Indamin, welches als ein voluminöser blauer Niederschlag ausfällt, wird abfiltriert und mit ammoniakalischem Wasser gründlich ausgewaschen.

Reduktion des Indamins. Das Indamin wird in verdünnter Essigsäure gelöst und zu der Lösung bis zur Entfärbung Zinkstaub gegeben; man filtriert, fällt im Filtrat das Zink durch Schwefelwasserstoff, filtriert wieder und wäscht den Zinksulfidniederschlag auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure gründlich aus; im Filtrat wird das Leukindamin durch Soda als fast vollständig weißer Niederschlag gefällt; man filtriert ab und wäscht den Filterrückstand so lange mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert.

Die Reduktion kann auch durch Schwefelwasserstoff allein ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke wird das abfiltrierte und gut gewaschene Indamin in Essigsäure gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis dieselbe nur noch schwach rötlichbraun gefärbt ist. Im Filtrat fällt man die Base durch Soda aus.

Diese Art der Reduktion liefert allerdings keinen so reinen Leukokörper; zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen ist er jedoch ohne weiteres zu gebrauchen.

Eigenschaften. Das Dimethyl-triamido-diphenylamin hat die unangenehme Eigenschaft, sich in viel stärkerem Maße an der Luft zu oxydieren, als das Dimethyl-diamidodiphenylamin; schon auf der Nutsche färbt es sich intensiv blau.

Die Base ist äußerst schwer kristallisiert zu erhalten; annähernd farblose Kristalle konnten überhaupt nur erhalten werden, wenn die Kristallisation bei vollständigem Luftabschluß vorgenommen wurde. Am besten wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; um während der Kristallisation und beim nachherigen Filtrieren die Luft möglichst fern zu halten, wurden diese Operationen in einem besonderen Apparat vorgenommen.

232 Gnehm: Einige Amido- u. Amidooxydiphenylamine.

Man erhält schwach rötlich gefärbte Kristalle, die sich beim Trocknen rasch wieder dunkelblau färben.

Aschenfreie Produkte können leicht erhalten werden, indem man die Base mehrmals aus Chloroform-Ligroin umfällt.

Das Dimethyl-triamidodiphenylamin ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Aceton, Chloroform und Essigäther; schwer löslich ist die Base in Ligroin; sie schmilzt zwischen 70°—75°.

0,1345 g Substanz gaben 27,6 cem N bei 16,5° und 724 mm B.

0,1269 g Substanz gaben 26,1 cem N bei 15,5° und 728 mm B.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_4$:		Gefunden:	
N	23,14	23,05	23,34 %.

Schwefelfarbstoff. Wie das Dimethyl-p-amidodiphenylamin, so gibt auch diese Base in der Schwefelschmelze bei Anwesenheit von Phenol einen Farbstoff, der die Baumwolle in dunklen, grünschwarzen Tönen anfärbt.

3. Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin,

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Resorcin auf Dimethyl-p-phenylendiamin.¹⁾ Der Ersatz der einen Hydroxylgruppe im Resorcin durch den Rest des Anilinderivates erfolgt sehr leicht und rasch, während die zweite Hydroxylgruppe so gut wie gar nicht in Reaktion tritt.

Die Kondensation wird am besten folgendermaßen ausgeführt:

Gleiche Teile Dimethyl-p-phenylendiamin und Resorcin werden im Ölbad in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf 200° erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen; ist dies erreicht, so wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die erstarrte krümlige Masse mit Wasser ausgewaschen, zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, von den harzigen Produkten abfiltriert und das Filtrat mit Soda alkalisch gemacht. Die Base fällt dadurch als rein weißer amorpher Niederschlag aus; man filtriert ab und wäscht den Filtrerrückstand mit Wasser aus.

¹⁾ D.R.P. Nr. 74196 (Berliner A.-G. f. A.).

Versuche, das Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin auch aus Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Nitrochlorbenzol darzustellen, hatten keinen Erfolg; sie bestätigten somit die Regel von Julius, nach welcher nur ortho- und para-Chlornitrobenzole, nicht aber die entsprechenden Metaderivate sich mit Aminen unter Salzsäureaustritt kondensieren.

Eigenschaften. Das Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin hat sowohl basische als saure Eigenschaften; es ist leicht löslich in Säuren, dagegen unlöslich in schwachen Alkalien, wie Natriumkarbonat; in starken Alkalien, z. B. in Natronlauge, ist die Verbindung löslich. Aus einer 10%igen Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz beim Schütteln in silberglänzenden, mikroskopisch kleinen Nadeln aus, die in Wasser spielend löslich sind.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Anisol, schwieriger in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, sowie in kaltem Wasser; in heißem Wasser ist der Körper beträchtlich löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in Blättchen, die grau gefärbt sind und schwachen Metallglanz besitzen. Schmelzp. 99°.

Die Eigenschaften stimmen mit den im Patent angegebenen überein.

0,1047 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 20,5° und 714,1 mm B.

0,1151 g Substanz gaben 14,7 ccm N bei 20° und 714,0 mm B.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:		Gefunden:	
N	12,28	12,4	12,35 %.

Salze. Chlorhydrat $C_{14}H_{16}N_2O, HCl$.

2,2 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin, in möglichst wenig Alkohol gelöst, werden mit 0,85 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 versetzt; nach einiger Zeit kristallisiert das salzsaure Salz in schwach rötlichgefärbten Nadeln aus. Zur Reinigung wird es aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; man erhält weiße Nadeln vom Schmelzp. 207°.

0,2658 g Substanz gaben 0,1455 g AgCl.

0,3188 g Substanz gaben 0,1745 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O, HCl$:		Gefunden:	
HCl	13,79	13,92	13,88 %.

Sulfat $(C_{14}H_{16}N_2O)_2, H_2SO_4$.

Die ätherische Lösung der Base wird so lange mit einer ätherischen Schwefelsäurelösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, man filtriert rasch ab und wäscht den Filtrerrückstand mit Äther gut aus. Zur Reinigung wird aus Alkoholäther umkristallisiert; man erhält weiße prismenförmige Kristalle vom Schmelzp. 193° .

0,5024 g Substanz gaben 0,2100 g $BaSO_4$.

0,3074 g Substanz gaben 0,1300 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{14}H_{16}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4$:		Gefunden:	
H_2SO_4	17,68	17,57	17,76 %.

Acetylierung des Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamins. Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin reagiert sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Acetylchlorid unter Bildung eines Diacetylderivates. Die Bildung eines Monoacetylderivates konnte, selbst bei Anwendung geringer Mengen an Acetylierungsmitteln, nicht beobachtet werden.

Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid. 5 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden mit 20 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang auf dem Sandbade unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Zur Isolierung des Acetylkörpers empfiehlt es sich, das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Destillation zu entfernen, den Rückstand im Alkohol zu lösen, und diese Lösung in verdünnte Sodalösung einzugießen; dadurch werden die letzten Spuren an Anhydrid weggeschafft und das Acetylprodukt fällt in fester Form als braunes Pulver aus; man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn auf dem Filter mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus.

Die Acetylierung mittels Acetylchlorid liefert ein viel reineres Rohprodukt in besseren Ausbeuten. Es wurde nach dem von Claisen¹⁾ vorgeschlagenen Verfahren gearbeitet.

2 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden in der 10fachen Menge Äther gelöst und in dieser Lösung 4,0 g fein pulverisierte kalzinierte Pottasche suspendiert. Zu dieser Mischung läßt man tropfenweise 3 g Acetylchlorid, gelöst in der 4fachen

Menge Äther, zufließen. Ist alles Acetylchlorid zugesetzt, so wird noch eine Stunde lang unter gutem Schütteln im Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt; dann wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol ausgelaugt; die anorganischen Salze bleiben ungelöst; man filtriert und gießt das Filtrat in schwach alkalisches Wasser; das Acetyldimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin scheidet sich als weißer, flockiger Niederschlag ab; dieser wird auf der Nutsche mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen.

Die Ausbeute entspricht nahezu den Forderungen der Theorie.

Das Rohprodukt wird in beiden Fällen durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt; man erhält weiße Nadeln.

Eigenschaften. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton und Anisol; in der Kälte schwer, dagegen in der Wärme leicht löslich in Ligroin. Schmelzp. 101° .

0,5198 g Substanz verbrauchten 33,52 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH = 0,20117 g Essigsäure.

0,5717 g Substanz verbrauchten 36,86 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH = 0,2212 g Essigsäure.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
Essigsäure	38,46	38,68 38,64 %.

Benzoylierung. Durch Erhitzen des Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamins mit Benzoylchlorid allein, oder der in Äther gelösten Substanz mit Pottasche und Benzoylchlorid, entsteht das Dibenzoylderivat.

5 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden mit 15 g Benzoylchlorid 3–4 Stunden lang im Ölbad am Rückflußkühler auf 140° – 150° erwärmt. Darauf wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und so lange mit schwach alkalischem Wasser ausgekocht, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, darauf das zurückbleibende schwarze Öl in Alkohol gelöst und die Lösung in verdünnte Natronlauge eingegossen; das Benzoylderivat scheidet sich in hellbraunen Flocken ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Oder: 2,2 g Di-

methyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden in 50 ccm Äther gelöst und in dieser Lösung 2,5 g fein pulverisierte, kalzinierte Pottasche suspendiert. Zu der Mischung läßt man tropfenweise eine Lösung von 4 g Benzoylchlorid in Äther zufließen, man bemerkt sofort eine flockige Ausscheidung des in Äther schwer löslichen Benzoylderivates. Ist alles Benzoylchlorid zugegeben, so wird noch 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung und heftigem Schütteln erwärmt. Um das Benzoylderivat zu isolieren, wird nach dem Abdestillieren des Äthers gleich verfahren wie im vorhergehenden Fall.

Das neue Derivat ist leicht löslich in Benzol, Essigäther, Aceton und Anisol, in der Kälte schwer, dagegen in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Toluol und Petroläther, unlöslich in Äther, Ligroin, Säuren und Alkalien.

Kristallisiert konnte die Verbindung nicht erhalten werden; zur Erzielung eines analysenreinen Materials wurde das Produkt mehrmals aus Benzol-Ligroin ausgefällt. Schmelzp. 112°.

0,2516 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 17,0° und 726,6 mm B.

0,2767 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 17,0° und 726,0 mm B.

Berechnet für $C_{28}H_{28}N_2O_8$:		Gefunden:	
N	6,42	6,31	6,26 %.

Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl. Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf das Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin entstehen gut ausgebildete Anlageungsprodukte. Zur Darstellung wird z. B. die Lösung von 2 g Base in Methylalkohol und 3 g Jodmethyl und 1 g NaOH 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und filtriert; beim Erkalten scheiden sich im Filtrat rötlichgefärbte Nadeln aus. Zur Reinigung wird so lange aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bis das Produkt rein weiß ist. Schmelzp. 199,5°—200°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Pyridin und kochendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Toluol und Xylol.

0,2220 g Substanz gaben 0,1415 g AgJ.

0,2961 g Substanz gaben 0,1886 g AgJ.

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O, CH_3J$:		Gefunden:	
J	34,26	34,41	34,43 %.

Ähnlich wird das Äthylderivat dargestellt.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Petroläther und kochendem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Essigäther und Toluol, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Schmelzp. 180° .

0,1920 g Substanz gaben 0,1185 g AgJ.

0,2418 g Substanz gaben 0,1480 g AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$, C_2H_5J :	Gefunden:
J	33,20	33,28 33,08 %.

Einwirkung von Salpetriger Säure auf Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin. Das Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin gibt durch Behandeln mit salpetriger Säure, ähnlich dem Diphenylamin, ein Nitrosamin.

2,28 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 0,85 ccm HCl vom spezifischen Gewicht 1,19 versetzt. Zu dieser Lösung, welche durch Einstellen in eine Kältemischung auf -5° abgekühlt wird, gibt man unter fortwährendem Rühren tropfenweise eine Lösung von 0,69 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst schön blau, wird dann grünlichblau und zuletzt braunrot. Ist alles Nitrit zugefügt, so läßt man noch eine Stunde lang in der Kältemischung stehen; das Nitrosamin scheidet sich in Form von feinen Nadeln aus; dieselben werden abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Getrocknet stellt das Produkt ein braunes Kristallpulver dar. Ausbeute: 2,3 g. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, man erhält bräunlich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. $125^{\circ} - 126^{\circ}$.

Das Nitrosamin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Petroläther, dagegen unlöslich in Benzol, Ather, Ligroin und in Alkalien.

0,1338 g Substanz gaben 20,2 ccm N bei $22,3^{\circ}$ und 722,8 mm B.

0,1619 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei $21,5^{\circ}$ und 719,5 mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_2$:	Gefunden:
N	16,34	16,10 16,30 %.

Durch Umlagerung geht das Nitrosamin in die p-Nitrosoverbindung über.

1 T. Nitrosamin wird in 6 T. Alkohol gelöst; durch eine Kältemischung wird diese Lösung unter 0° abgekühlt, und allmählig unter Umrühren mit dem gleichen Volumen gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Die Farbe der ursprünglich braunen Lösung schlägt zuerst in Grünblau und dann in Dunkelbraun um. Ist alle Salzsäure zugegeben, so wird 1—2 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen. Zur Abscheidung des Nitrosokörpers wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Ammoniak oder Soda schwach alkalisch gemacht, er fällt als voluminöser amorpher Niederschlag aus. Durch Absaugen wird der größte Teil der Mutterlauge entfernt, der Rückstand bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen, gepreßt und getrocknet. Das so erhaltene p-Nitrosodimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin stellt ein dunkelrotbraunes amorphes Pulver dar. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Toluol erhält man rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 164° .

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Chloroform und Petroläther, wenig löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin, leicht löslich mit gelbrauner Farbe in Alkalien.

0,1450 g Substanz gaben 21,00 ccm N bei 16° und 718 mm B.

0,1022 g Substanz gaben 15,10 ccm N bei $17,5^{\circ}$ und 716,5 mm B.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O_2$:		Gefunden:	
N	16,34	16,22	16,28 %.

Durch Reduktion, am besten mit Schwefelammonium (oder Zink und Essigsäure), geht der Körper in das entsprechende Amin über.

5 g Nitrosoverbindung werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm wäßrigem Ammoniak versetzt. In diese Lösung leitet man unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, erwärmt dann auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung im Schwefelwasserstoffstrom, bis die ursprünglich dunkel rotbraune Farbe der Lösung einer hell braungelben Platz gemacht hat. Nun wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wodurch das Reduktionsprodukt in graublauen Flocken ausfällt, die auf einem Filter gesammelt und gewaschen werden. Zur Reinigung empfiehlt sich Umkristalli-

sieren aus Alkohol-Wasser oder Benzol. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther, Aceton, Essigäther und Anisol, wenig in warmem Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin; an der Luft tritt rasch Dunkelfärbung ein. Oxydationsmittel erzeugen in der sauren Lösung eine tiefblaue Färbung.

0,1130 g Substanz gaben 18 ccm N bei 17,0° und 726 mm B.
0,1852 g Substanz gaben 21 ccm N bei 16,1° und 722,5 mm B.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3O$:		Gefunden:	
N	17,28	17,65	17,38 %.

Mit p-Nitrobenzylcyanid liefert das p-Nitrosodimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin ein Azomethinderivat, das in rothbraunen Nadeln kristallisiert und bei 213°–214° schmilzt.

0,1280 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 15° und 723 mm B.
0,1600 g Substanz gaben 24,4 ccm N bei 16° und 732,5 mm B.

Berechnet für $C_{23}H_{19}N_5O_3$:		Gefunden:	
N	17,45	17,11	17,37 %.

Farbstoffe des p-Nitrosokörpers. Das p-Nitrosodimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin reagiert einerseits mit Aminen, anderseits mit Phenolen unter Bildung von Oxazinfarbstoffen; mit Diphenylamin entsteht ein blauer, mit β -Naphtol ein stumpfblauer und mit Dimethyl-m-amidophenol ein rein blauer Farbstoff.

Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin. Je nach den zur Reaktion gelangenden Aldehydmengen entstehen Derivate des Amidobenzylalkohols oder des Diphenylmethans.

Dimethyl-p-amidophenylamido-m-oxybenzylalkohol,
 $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_6H_3(OH)CH_2.OH$.

Die Lösung von 2,28 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin und 0,9 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in 15 ccm Alkohol läßt man langsam in eine Mischung von 0,8 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung und 8 ccm Alkohol einfließen. Das salzsaure Salz des Amidobenzylalkohols fällt als brauner amorpher Niederschlag aus. Zur Darstellung der freien Base wird dasselbe mit verdünntem alkoholischem Ammoniak dige-

riert, filtriert, und der Filtrerrückstand so lange mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr nach Ammoniak riecht; man erhält so ein braun gefärbtes amorphes Produkt. Zur Reinigung wird die Verbindung in Pyridin gelöst und mit Benzol wieder ausgefällt; auf diese Weise wird der Amidobenzylalkohol in Form eines nur noch schwach hellgelb gefärbten Pulvers erhalten.

Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin, so gut wie unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure ist er mit brauner Farbe löslich; er läßt sich auf 360° erhitzen, ohne zu schmelzen.

0,3086 g Substanz gaben 29,6 ccm N bei 15,5° und 722,0 mm B.
 0,2513 g Substanz gaben 24,5 ccm N bei 17,0° und 728,2 mm B.
 0,2120 g Substanz gaben 0,5423 g CO₂ und 0,1332 g H₂O.
 0,2310 g Substanz gaben 0,5914 g CO₂ und 0,1457 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₈ O ₂ N ₂ :		Gefunden:	
C	69,76	69,81	69,84 %
H	6,97	7,02	7,01 „
N	10,85	10,81	10,90 „

Tetramethyl-p-diamido-p-diphenyl-p-diamido-m-
dioxydiphenylmethan,

Dieser Körper kann direkt, oder aus dem vorstehend erwähnten Amidobenzylalkohol gewonnen werden. Z. B. wird zu einer Lösung von 4,5 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin (2 Mol.) in 50 ccm Alkohol mit 2 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.) unter Umrühren einer Lösung von 0,8 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung langsam zuzufießen gelassen. Die Flüssigkeit erwärmt sich gelinde; auf dem Wasserbad wird noch solange auf ca. 40°–50° erhitzt, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Ein Teil des Diphenylmethankörpers fällt als salzsaures Salz direkt aus, der größte Teil aber bleibt gelöst; man filtriert; die klare alkoholische Lösung wird mit Ammonkarbonat alkalisch gemacht und dann in Wasser gegossen, die freie Diphenylmethanbase fällt dadurch als voluminöser hellgrauer Niederschlag, der filtriert und solange mit Wasser ausgewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Das direkt ausgeschiedene salzsaure

Salz wird in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Ammonkarbonat die Base in Freiheit gesetzt.

Das auf diese Art erhaltene Diphenylmethanderivat stellt im rohen Zustand ein schwach graugrün gefärbtes amorphes Pulver dar; zur Reinigung wird dasselbe einigemal in Benzol gelöst und mit Ligoïn wieder ausgefällt; man erhält so ein nur noch schwach gelblich gefärbtes Produkt. Dieses ist in der Kälte leicht löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin, in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Petroläther und Essigäther, unlöslich in Äther und Ligoïn.

Schmelzp. 150° (nicht scharf, sintert schon vorher).

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Methanbase mit rötlichbrauner Farbe; wird diese Lösung einige Zeit im Wasserbad erhitzt, dann in Wasser gegossen und mit Ferrichlorid oxydiert, so entsteht eine prachtvoll rote Färbung.

Wird die Base in saurer Lösung mit tertiären Aminen zusammen oxydiert, so entstehen Triphenylmethanfarbstoffe; mit Dimethylanilin z. B. bildet sich ein grüner Farbstoff.

0,1626 g Substanz gaben 17,5 ccm N bei 15° und 729,0 mm B.

0,1601 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 16° und 726,0 mm B.

0,1211 g Substanz gaben 0,3329 g CO_2 und 0,0756 g H_2O .

0,1311 g Substanz gaben 0,3571 g CO_2 und 0,0801 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$:	Gefunden:	
C	74,35	74,42	74,34 %
H	6,83	6,90	6,80 „
N	11,96	12,08	12,02 „.

Schwefelfarbstoff. 25 g Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin werden im Verlauf einer Stunde in das auf 120° bis 130° erwärmte Gemisch von 50 g Schwefelnatrium, 12,5 g Schwefel und 20 ccm Wasser eingetragen. Man hält die Temperatur unter Rühren ca. 24 Stunden lang auf 120° bis 130° . Das verdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Versuche, den Farbstoff aus dem Reaktionsprodukt in reiner Form zu isolieren, hatten keinen Erfolg.

Der Farbstoff färbt Baumwolle in grünen bis grünblauen Tönen an.

4. p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin,

Das 2-p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin, welches in der Literatur noch nicht beschrieben ist, entsteht durch Kondensation von 2,7-Dioxynaphtalin mit Dimethyl-p-phenylendiamin; es tritt nur die eine Hydroxylgruppe in Reaktion, die andere bleibt unangegriffen. Es wird derselbe Körper erhalten, gleichgültig, ob 1 Mol. 2,7-Dioxynaphtalin mit 1 oder mit 2 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin zusammenwirkt.

Bei der Darstellung wird zweckmäßig folgendermaßen verfahren:

10 g 7-Dioxynaphtalin werden in einem weiten reagensglasartigen Gefäß zum Schmelzen gebracht, und dann nach und nach in kleinen Portionen 6 g Dimethyl-p-phenylendiamin in flüssiger Form eingetragen; die Schmelze wird etwa 3 bis 4 Stunden lang auf 180° erhitzt; nach dieser Zeit hat die Wasserdampfentwicklung zum größten Teil aufgehört, ein Zeichen, daß die Kondensation beendet ist. Während des Erhitzens leitet man vorteilhaft einen Kohlensäurestrom durch das Schmelzgefäß, um einer Oxydation des Dimethyl-p-phenylendiamins möglichst vorzubeugen. Zur Aufarbeitung der Schmelze können nun folgende zwei Wege eingeschlagen werden:

1. Die flüssige Schmelze wird in kaltes Wasser gegossen, dieselbe erstarrt zu einer dunkelbraunen krümligen Masse man filtriert ab und trocknet gut. Das trockene Rohprodukt wird nun fein pulverisiert und mit verdünnter Salzsäure digeriert; unverändertes 2,7-Dioxynaphtalin, sowie harzige Nebenprodukte bleiben ungelöst, währenddem die Base in Lösung geht; man filtriert ab und setzt zum Filtrat so lange verdünnte Sodalösung, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert; die Base fällt als schwach graugefärbter amorpher Niederschlag aus; man filtriert ab und wäscht den Filtrerrückstand mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus.

2. Die noch warme Schmelze wird mit Alkohol übergossen; man filtriert und gießt das Filtrat in verdünnte Sodalösung; die Base fällt aus, währenddem noch vorhandenes

2,7-Dioxynaphtalin gelöst bleibt; der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen.

In beiden Fällen wird das 2-p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin in Form eines schwach graugefärbten Pulvers erhalten; zur Reinigung wird es mehrmals aus Alkohol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; man gewinnt so fast weiße Blättchen vom Schmelzp. 126° — 127° .

Eigenschaften. Die Verbindung besitzt sowohl basischen als sauren Charakter; sie löst sich glatt in Natronlauge, ist in verdünnten Säuren leicht löslich und wird aus der sauren Lösung durch Soda wieder ausgefällt. In saurer Lösung entsteht mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Methylalkohol, Aceton und Essigäther, schwerer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

0,0882 g Substanz gaben 7,00 ccm N bei 0° und 760 mm B.

0,1546 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 17° und 724 mm B.

Berechnet für $C_{18}H_{18}ON_2$:		Gefunden:	
N	10,07	10,00	10,25 %.

Acetylierung des p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalins. Das p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin reagiert sowohl mit Acetylchlorid, als auch mit Essigsäureanhydrid, es entstehen aber zwei von einander gänzlich verschiedene Körper. Während Acetylchlorid glatt ein Diacetylderivat liefert, tritt bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid Spaltung ein; durch mehrfaches Umkristallisieren des mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Reaktionsproduktes bildet sich nämlich immer das bereits bekannte Diacetylderivat des 2,7-Dioxynaphtalins.

Acetylierung mittels Acetylchlorid. 2,5 g gut getrocknete Base werden in 50 g Äther gelöst und mit 5 g fein pulverisierter Pottasche versetzt; unter Umrühren läßt man ropfenweise 2,5 g Acetylchlorid, gelöst in 20 ccm Äther, zufließen; jeder Tropfen Acetylchlorid bewirkt eine weiße Ausscheidung des in Äther schwer löslichen Acetylderivates. Ist alles Acetylchlorid zugegeben, so wird noch so lange unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch des Acetylchlorides verschwunden ist; ist dies der Fall, so läßt man erkalten, filtriert ab und wäscht den Filtrück-

stand mit Wasser gründlich aus. Es hinterbleibt ein schwach grauweiß gefärbtes Produkt, welches durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wird; man erhält auf diese Weise das Diacetyl-p-dimethylanilino-7-oxynaphtalin in Form weißer Nadelchen vom Schmelzp. 100°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Aceton und Methylalkohol, schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin.

0,2259 g verbrauchten 12,43 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH.

0,4822 g verbrauchten 24,00 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH.

Berechnet für $C_{22}H_{12}N_2O_5$:	Gefunden:
CH ₃ COOH 33,24	33,00 • 33,32 %.

Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid. Die Base wird in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Bei Anwendung größerer Mengen Anhydrid wird der größte Teil desselben durch Destillation entfernt, das zurückbleibende Reaktionsprodukt mit Alkohol aufgenommen und diese Lösung in schwach alkalisches Wasser gegossen; es fällt ein brauner amorpher Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion_s ausgewaschen wird.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals aus Alkohol-Wasser, unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; es werden schließlich ganz weiße Blättchen vom Schmelzp. 130° erhalten.

Der Schmelzpunkt stimmt genau mit demjenigen von Weber¹⁾ für die Diacetylverbindung des 2,7-Dioxynaphtalins angegebenen überein; die Acetylbestimmungen stimmen ebenfalls auf dieses Derivat.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Eidg. Polytechnikums, den 6. Februar 1904.

¹⁾ Ber. 14, 2206.