Über einige Derivate des p-Xylidins;

von

G. Schultz und A. Petény.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.)

Wenn man nach der sonst vorzüglichen Methode des D.R.P. Nr. 71969¹⁾ eine Trennung des p-Xylidins von m-Xylidin mit Hilfe von Benzaldehyd vornimmt, so beobachtet man, daß beim Zerlegen des Benzyliden-p-xylidins mit Schwefelsäure neben p-Xylidin eine bei 208° schmelzende Base als Nebenprodukt entsteht.

Diese Base ist nichts anderes, als durch Einwirkung von Benzaldehyd auf schwefelsaures p-Xylidin gebildetes

Di-p-amido-di-p-xylylphenylmethan
von der Zusammensetzung

Um diese bisher noch nicht beschriebene Base rationell herzustellen, verfährt man in folgender Weise.

Man erwärmt 20 g Benzaldehyd und 50 g p-Xylidin 6 Stunden lang mit alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler und verdünnt darauf mit Wasser, wobei sich geringe Mengen von harzigen Stoffen abscheiden. Zu der hiervon abfiltrierten Lösung wird zunächst Schwefelsäure gesetzt und der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert.

Man versetzt darauf mit Natronlauge und treibt das unangegriffene p-Xylidin ab, worauf das Diamidodixylylphenylmethan krystallinisch zurückbleibt. Es wird durch Aus-

¹⁾ Patent der Elberfelder Farbenfabriken vergl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation III, 20.

waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, woraus es in blaßgelben, bei 208° schmelzenden Prismen erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 40—45 g aus 50 g p-Xylidin.

Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Benzol. Von Äther wird sie wenig gelöst.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0,1550 g Substanz gaben 0,4745 g CO_2 und 0,1140 g H_2O .

0,2420 g Substanz gaben 19 ccm N bei 17° und 716,5 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$:	Gefunden:
C	83,63	83,48 %
H	7,88	8,16 „
N	8,48	8,57 „

Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weiße, seidenglänzende, bei 217° schmelzende Nadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

0,1780 g Substanz gaben 0,5098 g CO_2 und 0,1194 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$:	Gefunden:
C	78,26	78,14 %
H	7,24	7,45 „

Die Benzoylverbindung, $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$, wird durch Erhitzen der Base mit Benzoesäureanhydrid auf 140° dargestellt und bildet, von Benzoesäure und unveränderter Base befreit und aus Alkohol umkristallisiert, weiße, bei 249° — 250° schmelzende Kristalle.

0,1856 g Substanz gaben 0,5605 g CO_2 und 0,1094 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,52	82,35 %
H	6,32	6,55 „

Das salzsaure Salz des Diamidodixylylphenylmethans wird durch Auflösen der Base in Alkohol und Salzsäure und Versetzen mit Äther erhalten.

Es ist in Wasser kaum löslich, wird aber beim Kochen dissoziiert. In Alkohol und verdünnter Salzsäure ist es gut löslich, schwer löslich in konzentrierter Salzsäure, fast unlöslich in Äther.

0,1620 g Substanz gaben 0,1145 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	17,61	17,54 %.

Salpetrige Säure liefert ein bis 162° schmelzendes Phenol dessen Acetylverbindung:

aus Alkohol in weißen, bei 158° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

0,1740 g Substanz gaben 0,4932 g CO₂ und 0,1130 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₇ H ₂₆ O ₄ :	Gefunden:
C	77,88	77,30 %.
H	6,73	7,14 „.

Di-p-amido-di-p-xylyl-m-nitrophenylmethan,

wird durch Einwirkung von 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd auf 2 Mol. p-Xylidin in alkoholischer salzsaurer Lösung bei etwa sechsstündigem Kochen am Rückflußkühler erhalten. Nach beendigter Einwirkung wird zunächst mit Wasser verdünnt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, der Alkohol abdestilliert und der unverändert gebliebene m-Nitrobenzaldehyd abfiltriert. Sodann setzt man Alkali zu dem Filtrat, treibt das unveränderte p-Xylidin mit Wasserdampf ab und wäscht den Rückstand gut mit Wasser aus. Die Ausbeute an der rohen Base beträgt 65 %.

Zur Reinigung wird sie in verdünnter Salzsäure aufgelöst und diese Lösung zur Entfernung von noch vorhandenem m-Nitrobenzaldehyd und Harzen mit Äther ausgeschüttelt. Aus der so gereinigten Lösung wird die Base mit Ammoniak ausgefällt, abfiltriert, bei 100° getrocknet und in Benzol gelöst. Beim Erkalten kristallisiert die Benzolverbindung der

334 Schultz u. Petény: Über einige Derivate etc.

Base in feinen, gelblichen Nadeln, welche bei 216° schmelzen und beim längeren Erhitzen auf 120° das Kristallbenzol verlieren.

0,3988 g der aus Benzol umkristallisierten Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0375 g.

	Berechnet für	Gefunden:
	$2\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$:	
Benzol	9,42	9,37 %.

Die bei 120° getrocknete Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen.

0,1402 g Substanz gaben 0,3775 g CO_2 und 0,1071 g H_2O .

0,1235 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei 15° und 705 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$:	Gefunden:
C	73,60	73,73 %
H	6,66	6,87 „
N	11,20	11,34 „.

Die von Benzol befreite Substanz löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, und kristallisiert hieraus in feinen, orangegelben, bei 227° schmelzenden Nadeln.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Base in die bei 232° schmelzende, aus Alkohol in gelblichen Nadeln kristallisierende Diacetylverbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4$ über.

0,1690 g Substanz gaben 0,4352 g CO_2 und 0,0990 g Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,58	70,23 %
H	6,32	6,51 „.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich. Von Äther wird er weniger als von Alkohol gelöst.

Die Dibenzoylverbindung, $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4$, wird durch Erhitzen der Base mit Benzoesäureanhydrid im Ölbade auf 140° dargestellt und kristallisiert aus Alkohol in langen, bei 261° — 262° schmelzenden Nadeln.

0,1502 g Substanz lieferten 0,4180 g CO_2 und 0,0798 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,16	75,90 %
H	5,66	5,90 „.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

Sie bildet mit 2 Mol. HCl ein Chlorhydrat, welches am besten durch Fällen der Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure mit Äther erhalten wird.

0,1460 g Substanz gaben 0,0920 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	15,85	15,75 %.

Di-p-amido-di-p-xylyl-p-nitrophenylmethan,

wird in derselben Weise, wie die m-Verbindung durch mehrstündiges Kochen von p-Xylidin mit p-Nitrobenzaldehyd in einer alkoholischen salzsauren Lösung dargestellt.

Er bildet mit Benzol bei 162° schmelzende Prismen.

Die durch längeres Trocknen bei 120° von Benzol befreite und aus Alkohol umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 237°. Sie gab bei der Analyse folgende Zahlen.

0,1380 g Substanz gaben 0,3718 g CO₂ und 0,0855 g H₂O.

0,1775 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 18° und 728 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂ :	Gefunden:
C	73,60	73,49 %
H	6,66	6,90 „
N	11,20	11,32 „.

Die Diacetylverbindung kristallisiert aus Alkohol in weißen, bei 192° schmelzenden Nadeln.

0,1540 g Substanz gaben 0,3975 g CO₂ und 0,0905 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₄ :	Gefunden:
C	70,58	70,45 %
H	6,32	6,53 „.

Die Dibenzoylverbindung bildet, aus Alkohol kristallisiert, blaßgelbe, bei 258°—259° schmelzende Nadeln.

Das salzsaure Salz kristallisiert mit 2 Mol. HCl in gelblichen Blättchen.

0,1520 g Substanz gaben 0,0960 g AgCl.

Berechnet:
Cl 15,85

Gefunden:
15,62 %.

Es ist in kaltem Wasser kaum löslich, verdünnte Salzsäure löst es leicht, konzentrierte Säure nur wenig.

München, den 22. August 1907.

Beiträge zur Kenntnis des Carbazols;

von

G. Schultz und L. Hauenstein.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.)

Das von Graebe und Glaser¹⁾ im Steinkohlenteer entdeckte Carbazol hat nicht allein wissenschaftliches Interesse, sondern hat auch als ein in großen Mengen bei der Teerverarbeitung abfallendes und bis heute noch wenig Verwendung habendes Nebenprodukt das Augenmerk der Techniker auf sich gelenkt.

Jedoch hat sich bis jetzt nur eines seiner Derivate, das Diamidocarbazol, als Komponente für Carbazolgelb²⁾ als brauchbar erwiesen.

Im Folgenden sind Versuche beschrieben, welche sich auf die Sulfurierung des Carbazols erstrecken.

Die Bildung einer Carbazoldisulfonsäure beim Erwärmen von Carbazol mit konzentrierter Schwefelsäure beobachteten bereits Graebe³⁾ und Glaser, versuchten aber nicht, sie zu isolieren.

¹⁾ C. Graebe u. C. Glaser: Ann. Chem. 163, 343 (1872); Ber. 5, 12 (1872).

²⁾ Badische Anilin- u. Sodafabrik: Chem. Centralbl. 89, I, 885; Ber. 22 R. 177.

³⁾ C. Graebe u. C. Glaser: Ann. Chem. 163, 347 (1872).