hier infolge der Photolyse je nach der Konzentration der Salzsäure verschiedene gelbe Thallo-Thallichloride. Salpetersäure und Schwefelsäure unterbinden gleichfalls die Entstehung des Thallophotochlorids.

3. Ammoniak, Aethylamin und eine Reihe organischer Flüssigkeiten befördern die Schwärzung als kräftige Sensibilisatoren. Photokatalytisch beschleunigend wirken auch manche anorganische Salze.

4. Je nach der Darstellungsmethode machen sich konstante Unterschiede in der relativen Lichtempfindlichkeit der Thallochloride bemerkbar. Die mit Metallchloriden gefällten Thallochloride verändern sich rascher, als die mit überschüssiger Salzsäure erhaltenen Thallochloridpräparate, auch wenn dieselben vorher erschöpfend ausgewaschen waren.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Privatlaboratorium des Verfassers in Athen ausgeführt; die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Lugano, 17. X. 19.

Sur quelques dérivés de l'acide diméthyl-para-aminobenzoïque

par

H. Rivier et Ch. Schneider.

(31. X. 19.)

L'acide diméthyl-p-aminobenzoïque

se prépare facilement par la méthode décrite par Weyl ¹⁾. Faire passer dans la diméthylaniline, en refroidissant, $\frac{1}{5}$ de son poids de phosgène et laisser reposer à la température ordinaire jusqu'à disparition de l'odeur de phosgène. Ajouter ensuite de l'eau et de la soude caustique en excès et précipiter l'acide diméthylaminobenzoïque par l'acide acétique.

¹⁾ Weyl, Methoden der organischen Chemie (Leipzig 1911) II, 532.

Diméthyl-p-aminobenzoate d'éthyle

Chauffer au bain-marie, pendant une heure, une solution concentrée d'acide diméthyl-p-aminobenzoïque dans l'alcool avec deux mol. d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, verser le produit de la réaction dans une solution diluée de soude caustique. L'éther éthylique se précipite. La solution filtrée, traitée par l'acide acétique, redonne un peu d'acide diméthyl-aminobenzoïque.

L'éther est cristallisé dans l'alcool additionné d'un peu d'eau. Paillettes incolores fondant à 67—68°. Rendement 55 %.

0,2105 gr. de subst. ont donné 0,5279 gr. CO₂ et 0,1450 gr. H₂O

0,2046 gr. de subst. ont donné 0,5116 gr. CO₂ et 0,1398 gr. H₂O

Calculé pour C₁₁H₁₅O₂N C 68,35 H 7,82 %

Trouvé „ 68,42; 68,22 „ 7,71; 7,65 %

Diméthyl-p-aminobenzanilide

Staudinger et *Endle* ¹⁾ ont préparé ce corps par l'action de l'aniline sur le chlorure de l'acide diméthyl-p-aminobenzoïque. La purification du chlorure n'est pas nécessaire. On opère comme il est indiqué ci-dessus pour la préparation de l'acide diméthyl-aminobenzoïque, puis au lieu d'eau on ajoute de l'aniline. La masse s'échauffe et tout devient liquide. Après quelque temps, ajouter une solution de carbonate de sodium et chasser les bases à la vapeur d'eau. Il reste une masse cristalline verdâtre que l'on recristallise dans l'alcool. F. 181—182°. Rendement 72 %.

Chlorhydrate de l'iminochlorure de diméthyl-p-aminobenzanilide

En chauffant au bain-marie un mélange équimoléculaire de pentachlorure de phosphore et de diméthyl-p-aminobenzanilide, la masse devient liquide. Broyer le mélange avec l'éther *absolu* et évaporer dans le vide. Il reste une masse amorphe blanche, très sensible à l'humidité et qui rougit à l'air. Elle est insoluble dans l'éther de pétrole et le benzène, très soluble dans le chloroforme, mais n'a pas pu être recristallisée. Nous y avons dosé le

¹⁾ B. 50, 1046 (1917).

chlore par l'azotate d'argent après avoir décomposé le corps par la potasse alcoolique. Le résultat de l'analyse montre que l'on n'obtient pas l'iminochlorure de diméthyl-p-aminobenzanilide, mais son chlorhydrate avec une molécule d'acide chlorhydrique.

0,3046 gr. de subst. ont donné 0,3004 gr. AgCl

0,5600 gr. de subst. ont donné 0,5561 gr. AgCl

Calculé pour $C_{15}H_{16}N_2Cl \cdot HCl$ Cl 24,04 %

Trouvé „ 24,38; 24,55 %

Ces résultats un peu trop forts montrent que le corps contient encore des traces d'oxychlorure de phosphore, que l'on ne peut éliminer d'une façon absolue par évaporation dans le vide.

Diméthyl-p-aminothiobenzanilide

Ce corps s'obtient par la méthode classique de préparation des thioanilides, soit l'action du pentasulfure de phosphore sur l'anilide correspondante. Plutôt que de fondre le mélange des deux corps, ce qui donne de mauvais rendements, il est préférable d'ajouter le pentasulfure de phosphore en excès par petites portions à une solution bouillante à 10—15 % de diméthyl-p-aminobenzanilide dans le xylène ou dans du „solvent-naphta“ bouillant à 125—135°. Laisser ensuite bouillir 4 à 5 minutes, puis verser le contenu du ballon dans une capsule. Les produits phosphorés restent attachés aux parois du ballon. La thioanilide cristallise par refroidissement et est purifiée par recristallisation dans l'alcool.

Aiguilles jaunes fondant à 170—171°, solubles dans l'acide chlorhydrique et dans une solution pas trop diluée (8—10 %) de soude caustique, insolubles dans l'acide acétique dilué. Rendement pour 5 gr. d'anilide et 2,5 gr. de pentasulfure de phosphore: 50—55 %.

0,1964 gr. de subst. ont donné 0,5069 gr. CO_2 et 0,1088 gr. H_2O

0,2031 gr. de subst. ont donné 0,5228 gr. CO_2 et 0,1098 gr. H_2O

0,1947 gr. de subst. ont donné 0,1769 gr. $BaSO_4$

0,1991 gr. de subst. ont donné 0,1790 gr. $BaSO_4$

Calculé pour $C_{15}H_{16}N_2S$ C 70,27 H 6,29 S 12,57 %

Trouvé „ 70,41; 70,22 „ 6,20; 6,05 „ 12,48; 12,34 %

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.