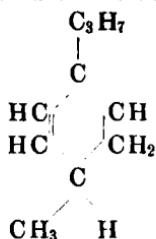


Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ableitet, es ist also Keto-limonen. Dann würde aber das Limonen nach der Formel



constituirt sein.

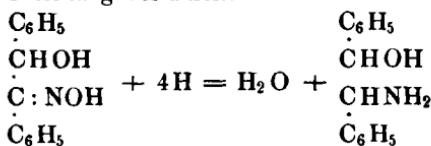
Goldschmidt.

Zürich, Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

**103. Heinrich Goldschmidt und Natalie Polonowska:
Ueber das Diphenyloxäethylamin.**

(Eingegangen am 17. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wie der Eine von uns kürzlich gezeigt hat¹⁾, lassen sich Acetoxime und Aldoxime durch die Einwirkung von Natrium amalgam und Eisessig auf die alkoholische Lösung in Amine überführen. Wir haben das von Wittenberg und V. Meyer²⁾ beschriebene Benzoinoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH}$ der gleichen Behandlung unterworfen, in der Voraussicht zu dem Diphenyloxäethylamin zu gelangen. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Der Versuch hat in der That ergeben, dass die Reduction des Benzoinoxims in diesem Sinne vor sich geht.

Das Benzoinoxim stellten wir etwas abweichend von dem von Wittenberg und Meyer angegebenen Verfahren in der Weise dar, dass wir 5 g Benzoin mit 20 ccm Weingeist übergossen und hierzu die wässerige Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.2 g Aetz-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

²⁾ Diese Berichte XVI, 504.

natron gaben. Die Mischung wurde eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht und die entstandene klare Lösung sodann in Wasser gegossen. Das Oxim schied sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der ohne weitere Reinigung zur Reduction verwendet wurde.

Diese nahmen wir so vor, dass wir 5 g des Oxims in 30 ccm Alkohol lösten und zu der auf 50° erwärmten Flüssigkeit successive 100 g 2½ procentiges Natriumamalgam und 10 g Eisessig in der Weise hinzufügten, dass das Reactionsgemisch stets sauere Reaction zeigte. Dann wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen und mit Wasser versetzt. Hierbei schieden sich geringe Mengen von unangegriffenem Benzoinoxim aus, die durch Filtration entfernt wurden. Die klare Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt, wobei sich die entstandene Base in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlags ausschied. Dieser wurde solange aus absolutem Weingeist umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt constant blieb.

So gereinigt stellte die Base kleine, weisse, durchsichtige Nadeln vor, die bei 161° schmolzen. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether schwerlöslich. In kaltem Alkohol löst sie sich ziemlich schwierig, leicht aber in heissem. Die Analyse ergab, dass das erwartete

$C_6H_5 \cdot CHOH$
Diphenyloxäthylamin $C_6H_5 \cdot CHNH_2$ vorlag.

0.1335 g der Substanz gaben 0.3823 g Kohlensäure und 0.088 g Wasser.
0.113 g gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21.5° und 722 mm Druck.
0.1592 g lieferten 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 716 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{15}NO$ |
|---|-------------|---------------------------|
| C | 78.09 | 78.87 pCt. |
| H | 7.32 | 7.04 » |
| N | 7.0 6.58 | 6.57 » |

Das Diphenyloxaethylamin löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren auf. Durch Eindunsten der wässerigen Lösungen krystallisiren wohlcharakterisierte Salze aus.

Das salzaure Diphenyloxäthylamin, $C_{14}H_{15}NO, NCl$, scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in langen, durchsichtigen Nadeln aus. Es ist in Wasser leicht löslich. Bei 210° schmilzt es unter Zersetzung. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.1153 g des Salzes lieferten 0.0572 g Chlorsilber und 0.0056 g Silber.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{15}NO, HCl$ |
|----|----------|--|
| Cl | 13.86 | 14.23 pCt. |

Das Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{15}NO, HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2$, Ofällt aus einer concentrirten, neutralen, wässerigen Lösung des salzauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in goldgelben, mikroskopischen Blättchen aus.

0.1756 g erlitten beim Trocknen bei 110° ein Gewichtsverlust von 0.0085 g.

| Gefunden | Berechnet für $(C_{14}H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ |
|----------|--|
|----------|--|

| | |
|--------|----------------------------------|
| H_2O | 23.05 4.13 pCt. |
|--------|----------------------------------|

0.1671 g des entwässerten Salzes gaben beim Glühen 0.0385 g Platin.

| Gefunden | Berechnet für $(C_{14}H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4$ |
|----------|--|
|----------|--|

| | |
|----|----------------------------------|
| Pt | 4.84 23.27 pCt. |
|----|----------------------------------|

Das Acetat wird beim Verdunsten der essigsauren Lösung des Diphenyloxäthylamins in schönen, durchsichtigen Prismen von Glasglanz erhalten, die beim Liegen über Schwefelsäure verwittern. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 156°.

Wir erwarteten durch Acetylierung des Diphenyloxäthylamins zu einer Anhydrobase $C_6H_5 \cdot CH \cdot O$ einer Anhydrobase $C_6H_5 \cdot CH \cdot N$ zu gelangen. Der Ver-

such ergab jedoch, dass beim Kochen der Verbindung mit Essigsäure-anhydrid zwei Acetylgruppen eintreten, so dass das Diacetyl-diphenyloxäthylamin $C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot COCH_3$ erhalten wird. $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot COCH_3$

Dasselbe bildet durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt, ein weisses, krystallinisches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 159°. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Die Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt.

0.2871 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 7.33 mm Druck.

| Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3$ |
|----------|---------------------------------|
| N | 5.18 4.72 pCt. |

Wird eine alkoholische Lösung des Diphenyloxäthylamins mit einem Ueberschuss von Jodmethyl kurze Zeit gekocht, so resultirt eine tertiäre Base, der Formel $C_6H_5 \cdot CHOH$. Diese bildet, mittelst $C_6H_5 \cdot CHN(CH_3)_2$

Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus Aether unkristallisiert. lange, weisse Nadeln, die bei 108—110° schmelzen. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes, dem die Formel $(C_{16}H_{19}NO, HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$ zukommt. festgestellt.

I. 0.1716 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0016 g Wasser.

II. 0.1484 g verloren 0.0016 g Wasser.

III. 0.1435 g verloren 0.0015 g Wasser.

| Gefunden | Berechnet für $(C_{16}H_{19}NO, HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$ |
|----------|--|
| H_2O | 0.99 1.08 1.04 1.0 pCt. |

I. 0.1699 g getrocknetes Salz gaben beim Glühen 0.0372 g Platin.

II. 0.1468 g gaben 0.0321 g Platin.

III. 0.142 g gaben 0.0311 g Platin.

| | Gefunden | Berechnet | |
|----|----------|-----------|--|
| I. | II. | III. | für ($C_{16}H_{19}NO_2$, HCl) Pt Cl ₄ |
| Pt | 21.89 | 21.87 | 21.90 21.81 pCt. |

Die zu den Analysen I und II verwendeten Präparate waren durch Fällung des mit Wasser verdünnten und mit Chlorsilber behandelten Reactionsproductes mit Platinchlorid bereitet. Das Salz, dessen Analyse unter III angeführt ist, war aus der salzauren Lösung der vorher isolirten Base gewonnen.

Wir sind gegenwärtig mit der Reduction des β -Diphenylglyoxims $C_6H_5 \cdot CNOH$ zu Diphenyläthylenediamin $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2$ beschäftigt. In der That sind wir auf diesem Wege bereits zu einer neuen Base gelangt.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

104. O. Hinsberg: Ueber eine Verbindung von *o*-Toluylendiamin und Traubenzucker.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ beschreiben die Herren P. Griess und G. Harrow in einer vorläufigen Mittheilung eine Methode, nach welcher Condensationsproducte von aromatischen Diaminen und Zuckerarten entstehen.

Da auch ich vor einiger Zeit die Verbindung einer Zuckerart, des Traubenzuckers, mit einem aromatischen Orthodiamine, dem *m-p*-Toluylendiamin, dargestellt habe, will ich nicht zögern, meine Resultate ebenfalls mitzutheilen.

Die von mir befolgte Methode weicht einigermassen von derjenigen der Herren Griess und Harrow ab. Während jene beobachteten, dass Traubenzucker und *o*-Phenyldiamin in wässriger Lösung bei Gegenwart von wenig Salzsäure und bei mässiger Wärme auf einander einwirken, konnte ich feststellen, dass Traubenzucker sich mit *m-p*-Toluylendiamin in concentrirt alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur zu einer gut krystallisirenden Verbindung vereinigt.

Zur Ausführung des Versuches löst man *m-p*-Diamidotoluol in Alkohol, fügt Traubenzucker im Verhältniss von 2 Molekülen auf ein

¹⁾ Diese Berichte XX, 281.