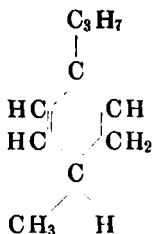


Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ableitet, es ist also Keto-limonen. Dann würde aber das Limonen nach der Formel



constituirt sein.

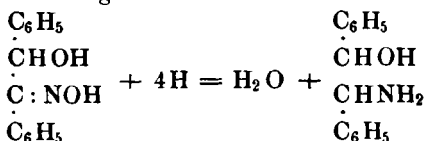
Goldschmidt.

Zürich, Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

103. Heinrich Goldschmidt und Natalie Polonowska: Ueber das Diphenyloxäthylamin.

(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 Natriumamalgam und Eisessig auf die alkoholische Lösung in Amine überführen. Wir haben das von Wittenberg und V. Meyer²⁾ beschriebene Benzöinoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ der gleichen Behandlung unterworfen, in der Voraussetzung zu dem Diphenyloxäthylamin zu gelangen. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



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

Das Benzöinoxim stellten wir etwas abweichend von dem von Wittenberg und Meyer angegebenen Verfahren in der Weise dar, dass wir 5 g Benzöin mit 20 ccm Weingeist übergossen und hierzu die wässrige 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 Reaktionsgemisch stets saure Reaction zeigte. Dann wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen und mit Wasser versetzt. Hierbei schieden sich geringe Mengen von unangegriffenem Benzoïnoxim 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 umkrystallisirt, 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

Diphenyloxäthylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNH}_2$ 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 $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$
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 wohlcharakterisirte Salze aus.

Das salzsaure Diphenyloxäthylamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, 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 $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$
Cl	13.86	14.23 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, Ofällt aus einer concentrirten, neutralen, wässerigen Lösung des salzsauren 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 ₂ O	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 Glanz 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 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{C \cdot H \cdot O}{|}}{CH \cdot N} \cdot C \cdot CH_3$ zu gelangen. Der Versuch ergab jedoch, dass beim Kochen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid zwei Acetylgruppen eintreten, so dass das Diacetyldiphenyloxäthylamin $C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot COCH_3$ erhalten wird.

$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{CH \cdot NH \cdot COCH_3}{|}}{CH \cdot N}$ 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 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{CHOH}{|}}{CH \cdot N} \cdot C_6H_5$. Diese bildet, mittelst

Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus Aether umkrystallisirt, 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 $(C_{16}H_{19}NO, HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$
I.	II.	III.	1.0 pCt.
H ₂ O	0.99	1.08	1.04

- 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 salzsauren Lösung der vorher isolirten Base gewonnen.

Wir sind gegenwärtig mit der Reduction des β -Diphenylglyoxims $C_6H_5 \cdot CNOH$ zu Diphenyläthylendiamin $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2$ 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*-Toluyldiamin und Traubenzucker.

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

In dem letzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ 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*-Toluyldiamin, 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*-Phenylendiamin in wässriger Lösung bei Gegenwart von wenig Salzsäure und bei mässiger Wärme auf einander einwirken, konnte ich feststellen, dass Traubenzucker sich mit *m-p*-Toluyldiamin 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.