

Der durchgehends negative Verlauf der Oxydationsversuche am β -Methyl- δ -oxychinazolin zeigt die eigenthümliche Beständigkeit dieses Moleküls: es widersteht den Angriffen der meisten Reagentien, event. bei gelungenem Eingriff, wie z. B. bei der Kaliumpermanganateneinwirkung, verbrennt es sofort zu Kohlensäure.

Lemberg, im April 1896. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

243. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin in saurer Lösung.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Da von anderer Seite in derselben Richtung gearbeitet wird¹⁾, möchte ich in Kürze über die Wirkung des Formaldehyds in saurer Lösung auf aromatische Hydrazine berichten.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf freies Phenylhydrazin erhielt Tollens²⁾ einen bei 184° schmelzenden Körper; derselbe besitzt die Formel $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$. Beim Stehenlassen einer salzsauren Lösung von Phenylhydrazin mit Methylal bekam ich nach 3 Tagen einen gelblich-weissen Körper, der, aus Ligroin umkristallisiert, den Schmelzpunkt 112° zeigte. Wie die Analyse ergab, ist er isomer mit dem von Tollens erhaltenen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4$.

Procente: C 71.43, H 6.35, N 22.22.

Gef. » » 71.47, » 6.57, » 22.06.

Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung weisen hier auf die Constitution: $CH_2(NC_6H_5.N:CH_2)_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung gelang nicht immer; wie es scheint, ist ein Ueberschuss von Phenylhydrazin erforderlich, da sonst leicht Verharzung eintritt.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung bekam ich einen Sauerstoff enthaltenden Körper vom Schmp. 128°, der aus Ligroin und Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisiert. Um diesen Körper zu bereiten, wurden 20 g Phenylhydrazin in stark salzsaurer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde so lange die Lösung des Formaldehyds zugegeben, als noch ein Niederschlag entstand. Der klebrige, gelblich-weisse Niederschlag wurde aus Ligroin umkristallisiert. Der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether sowie in heissem Ligroin

¹⁾ Chem.-Zeitung 20, 306.

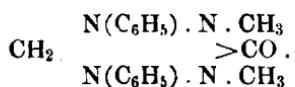
²⁾ Diese Berichte 18, 3300.

und Alkohol. Mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht eine roth-violette Färbung. Beim Kochen mit starker Salzsäure tritt Verharzung ein. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung entsteht ein Chlorhydrat, welches an der Luft verharzt. Der Körper ist eine sehr schwache Base.

Die Analysen ergaben:

Procente: C 68.65, 68.40, 68.36, H 6.57, 6.61, 6.42, N 20.12, 20.31, 20.56.

Dieses entspräche der Formel $C_{16}H_{18}N_4O$. — Die Constitution wäre vielleicht:



Für $C_{16}H_{18}N_4O$ berechnete Procente: C 68.1, H 6.38, N 19.9.

Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf sym. und asym. Methylphenylhydrazin werde ich demnächst berichten.

244. Oskar Unger und K. A. Hofmann: Zur Kenntniss des Thiodiphenylamins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Mai.)

Wie der Eine von uns bereits mitgetheilt hat¹⁾, entsteht beim Verschmelzen von Thiodiphenylamin mit Anilin und Anilinchlorhydrat unter Luftzutritt eine schön blaue Substanz, deren weitere Untersuchung von uns beiden gemeinsam in Arbeit genommen wurde. Wie wir an anderem Orte mittheilen werden, lässt sich unter Abkürzung der Reactionsdauer die Ausbeute an den blauen Farbstoffen bedeutend verbessern, wenn man der Schmelze gewisse oxydirend wirkende Körper beifügt oder wenn man statt des Thiodiphenylamins die violetschwarze Substanz anwendet, die aus dessen ätherischer Lösung durch salpetrige Dämpfe gefällt wird. Auf die Natur dieses Productes kommen wir am Schlusse dieser Mittheilung zu sprechen und wollen nur vorausschicken, dass daraus durch Einwirkung von Chlorwasserstoff je nach den Bedingungen Mono-, Di- und namentlich Tetrachlorthiodiphenylamin in guter Ausbeute entstehen.

Zur Darstellung dieser bisher unbekannten Chlorsubstitutionsproducte löst man Thiodiphenylamin in absolutem Aether mit 3—4 pCt. Chlorwasserstoffgehalt. Bei höherem Chlorwasserstoffgehalt löst sich das Thiodiphenylamin nicht mehr auf, sondern verwandelt sich

¹⁾ Diese Berichte 27, 3324.