

139. R. Gnehm und Ralph G. Wright: Ueber *symm.*-Dimethyldiamidodi-*o*-tolylketon.

[Vorläufige Mittheilung]

(Eingegangen am 20. Februar 1902.)

Die interessanten Abhandlungen von R. Möhlau und seinen Schülern, welche im vorletzten Heft dieser Berichte abgedruckt sind¹⁾, veranlassen uns zur Veröffentlichung von Bruchstücken aus einer Untersuchung auf einem verwandten Gebiete, die schon vor längerer Zeit begonnen, aber bis heute noch zu keinem Abschluss gebracht werden konnte.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente das im Handel vorkommende Auramin G, welches durch Behandeln eines erhitzten Gemisches von *symm.* Dimethyldiamidodi-*o*-tolylmethan (aus Monomethyl-*o*-toluidin und Formaldehyd), Schwefel, Salmiak und Kochsalz mit trockenem Ammoniakgas gewonnen wird²⁾.

Aus der Handelswaare, welche ein hellgelbes, aus beinahe reinem Chlorhydrat bestehendes Pulver darstellt, bereiteten wir durch Erhitzen der wässrigen Lösung mit Salzsäure das Keton (Dimethyldiamidoditolylketon), das aus Aceton in schwach gelb gefärbten Nadelchen vom Schmp. 80—81° krystallisirt.

0.1802 g Sbst.: 17.1 ccm N (19°, 725.8 mm). — 0.1786 g Sbst.: 16.65 ccm N (19°, 725.8 mm).

$C_{17}H_{20}N_2O$. Ber. N 10.46. Gef. N 10.37, 10.20.

Das salzsaure Salz des Ketons wird aus Alkohol in hellgelben, flachen Prismen erhalten.

0.2757 g Sbst.: 0.22867 g AgCl. — 0.23646 g Sbst.: 0.198335 g AgCl.

$C_{17}H_{20}N_2O \cdot 2HCl$. Ber. HCl 21.37. Gef. HCl 21.09, 21.32.

Die Base des Auramins G bildet hellgelbe Krystalle, welche bei 119—120° schmelzen und sich in Alkohol, Benzol, Essigester, Aether u. s. w. lösen. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, orangegefärbten Nadeln, die bei 234° schmelzen; das Sulfat bildet ebenfalls orangegefärbte Nadeln (Schmp. 182°), das Oxalat ein hellgelbes Krystallpulver (Schmp. 210°).

Durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam geht das Keton in das Hydrol über, welches aus Aceton in farblosen, bei 160—161° schmelzenden Nadelchen krystallisirt, die mit Essigsäure eine tief blauviolette Lösung geben.

¹⁾ R. Möhlau und M. Heinze: Synthesen arylirter Leukauramine, diese Berichte 35, 358 [1902]. — R. Möhlau, M. Heinze und R. Zimmermann: Ueber einige neue Reactionen der Leukauramine; diese Berichte 35, 375 [1902].

²⁾ R. Gnehm und J. Schmid: Amerikanisches Patent No. 488430.

Mit *p*-Amidoazobenzol¹⁾ vereinigt sich das Hydrol zu Benzolazophenyl-Leukauramin *G*, das aus einer Benzollösung durch Petroläther in Form von dicken, orangegefärbten, bei 170–170.5° schmelzenden Tafeln abgeschieden wird.

0.1543 g Sbst.: 22.2 ccm N (18°, 722 mm). — 0.1479 g Sbst.: 20.85 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{29}H_{31}N_5$. Ber. N 15.59. Gef. N 15.77, 15.41.

Ein analoger Körper — Benzolazo- α -naphthyl-Leukauramin *G* — entsteht aus dem Hydrol und Benzolazo- α -naphthylamin.

0.1531 g Sbst.: 19.4 ccm N (18°, 722.6 mm). — 0.1378 g Sbst.: 17.85 ccm N (18°, 722.6 mm).

$C_{33}H_{33}N_5$. Ber. N 14.02. Gef. N 13.86, 14.18.

Leukauramin *G* selbst entsteht ohne Schwierigkeit durch Behandeln von Auramin *G* in wässriger Lösung mit Salzsäure und Zinkstaub nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 64270 (Kern und Sandoz). Es krystallisirt aus Benzol in strohgelben Nadeln, die bei 207–208° schmelzen.

Wird das nach obigen Angaben dargestellte Hydrol in einer warmen, alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so geht es in ein farbloses, bei 213–214° schmelzendes Krystallpulver, das Thiohydrol, über.

Das entsprechende Thioketon erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die warme, alkoholische Lösung der Auraminbase. Es krystallisirt aus Alkohol in blautichig-rothen, matten Krystallen, die bei 176–177° schmelzen.

0.20822 g Sbst.: 0.1704 g $BaSO_4$. — 0.2130 g Sbst.: 0.1773 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{20}N_2S$. Ber. S 11.5. Gef. S 11.3, 11.43.

Mit Salzsäure liefert das Thioketon zweierlei Salze:

$C_{17}H_{20}N_2S \cdot 2HCl$ und $C_{17}H_{20}N_2S \cdot HCl$,

von denen das Erstere an der Luft leicht in das Zweite übergeht.

I. 0.12321 g Sbst.: 0.10007 g $AgCl$. — 0.188565 g Sbst.: 0.15761 g $AgCl$.

$C_{17}H_{20}N_2S \cdot 2HCl$. Ber. HCl 20.45. Gef. HCl 20.64, 21.25.

II. 0.1747 g Sbst.: 0.0783 g $AgCl$.

$C_{17}H_{20}N_2S \cdot HCl$. Ber. HCl 11.3. Gef. HCl 11.4.

(Auch ein Chlorhydrat des dem gewöhnlichen Auramin entsprechenden Thioketons ist von uns dargestellt worden.)

Durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf das vorstehend beschriebene Hydrol und das Leukauramin gelingt es, unter passend gewählten Bedingungen, krystallisirte Verbindungen zu erhalten, deren eingehenderes Studium uns gegenwärtig beschäftigt.

¹⁾ Möhlau und Heinze, diese Berichte 34, 881 [1901].

Die gleiche Reaction haben wir auf das vom Michler'schen Keton sich ableitende Hydrol und das zugehörige Leukauramin, sowie auf die Thiohydrole ausgedehnt und hoffen, Näheres hierüber in Bälde berichten zu können.

Zürich, techn. - chem. Laboratorium des eidg. Polytechnicums,
16. Februar 1902.

140. Carl Bülow und Ekkehard Hailer: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf 2-Acyl-1.3-ketosäureester.

[Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Institutes der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Februar 1902.)

Die Versuche von Japp und Klingemann¹⁾ lieferten den Beweis, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Methylacetessigester in alkalischer Lösung, unter Abspaltung der Acetylgruppe, Brenztraubensäureesterphenylhydrazon entsteht, eine Verbindung, die bereits von Fischer und Jourdan²⁾ auf directem Wege dargestellt worden war. Dasselbe Product erhält man, nach gelegentlichen Beobachtungen des Einen von uns, wenn man, anstatt in alkalischer, in essigsaurer Lösung arbeitet.

Dementgegen konnten Bülow und Schlesinger³⁾ nachweisen, dass sich Diazobenzol mit Diacetbernsteinsäureester, der als ein im Methyl substituirtter Methylacetessigester angesehen werden kann, glatt zu einem Azoderivat kuppelt. Aus ihm wird erst durch Behandlung mit Alkalien oder durch Kochen mit Wasser die Acetylgruppe abgespalten, wobei dann unter gleichzeitigem Ringschluss der 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4.5-dicarbonensäureester entsteht.

Krückeberg⁴⁾ endlich erhielt bei seinen Experimenten, Diazoverbindungen mit Benzoylcyanessigester zu combiniren, keine Resultate.

Wir haben nun untersucht, wie sich C-acylirte 1.3-Ketosäureester, oder was dasselbe besagt: 2-carbäthoxylirte 1.3-Diketone gegen Diazoniumsalzlösungen verhalten, ein Thema, welches vor Beginn unserer diesbezüglichen Arbeiten überhaupt noch nicht in Angriff genommen worden war. Wir haben im Ganzen zwölf verschiedene solcher

¹⁾ Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. **247**, 190 [1888].

²⁾ Fischer und Jourdan, diese Berichte **16**, 2243 [1883]; Ann. d. Chem. : **36**, 142; **247**, 208.

³⁾ Bülow und Schlesinger, diese Berichte **32**, 2880 [1899] und **33**, 3362 [1900]

⁴⁾ Krückeberg, Journ. für prakt. Chem. **49**, 321 [1894].