

verhindert war. Die basische Funktion des Stickstoffs kann nach wie vor dieselbe sein; auf jeden Fall geht sie vorläufig nicht in die Betrachtungsweise ein. Die Säureradikale wirken also auf den mit ihnen verbundenen Stickstoff in erster Linie nicht dadurch, daß sie ihn weniger basisch machen, sondern dadurch, daß sie ihm die Fähigkeit zur Addition von Säure-Wasserstoff schmälern oder gar rauben¹⁾.

483. Hugo Kauffmann und Hermann Burckhardt: Einfluß der Säureradikale auf Halochromie-Erscheinungen.

(Eingegangen am 10. November 1913.)

Während die Farbe der mit konzentrierter Schwefelsäure auftretenden Halochromie beim Dianisal-aceton tiefrot ist, erscheint sie beim Tetramethyl-*p,p'*-diamino-dibenzalacetone nur gelb. Obgleich die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe ein sehr viel kräftigeres Auxochrom als das Methoxyl, CH_3O , ist, bewirkt es also in diesem Falle nicht nur keine vertiefte, sondern sogar eine stark aufgehellte Farbe. Das kräftigere Auxochrom erweist sich somit als weniger wirksam, eine Regelwidrigkeit, die ebenso bei der Halochromie vieler anderer Stoffe zutage tritt, die aber nur scheinbar ist und, wie in der vorangehenden Abhandlung erläutert wurde, lediglich darauf beruht, daß die Aminogruppe im Gegensatz zum Methoxyl durch die Säure ausgeschaltet wird. Man kann durch Einführung eines Säureradikals in die Aminogruppe mehr oder weniger der Ausschaltung des Auxochroms vorbeugen und dadurch wieder die Farbe der Halochromie vertiefen. Wir haben eine Anzahl verschiedenartiger Aminoverbindungen acyliert und die Halochromie der Produkte mit der des Amins verglichen. Eingeführt wurden die Radikale der Essigsäure, Benzoesäure und Benzol-sulfonsäure. Der Vergleich wurde an Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen; die Farbunterschiede traten aber an den Färbungen, welche die Krystalle beim Übergießen mit der Säure zeigten, meistens noch viel ausgeprägter hervor.

Anfänglich, so lange wir nur Acetyl und Benzoyl einführten, schienen die Ergebnisse noch ziemlich unsicher, denn der gesuchte

¹⁾ Die in einem der letzten Hefte der Berichte, S. 3212, von Vorländer und Nolte beschriebenen Ammoniumsalze aus Trimethylamin und Aryl-sulfochloriden beleuchten von ganz anderer Richtung aus die Richtigkeit dieses Resultats.

Effekt, nämlich die Vertiefung der Halochromie-Farbe, war nur geringfügig und manchmal zweifelhaft. Als wir uns aber der Einführung von Benzolsulfonyl, also des Radikals einer viel stärkeren Säure, zuwandten, zeigte sich der Effekt in voller Schärfe. Die ganze Gruppe $\text{NH}(\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5)$ wirkt ungefähr wie Methoxyl und daher auch wie Hydroxyl; sie stellt sich folglich in ihrem auxochromen Charakter nicht nur, wie dies schon länger bekannt ist, bei der Salzbildung mit Basen, sondern auch bei der Salzbildung mit Säuren ganz dem Hydroxyl an die Seite.

β -Amino-anthrachinon.

Das Amin löste sich mit grünlichgelber, sein Acetyl-Derivat mit grüngelber, das Benzoyl-Derivat mit gelber und das Benzolsulfonyl-Derivat mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Der Effekt tritt also beim Benzolsulfonyl-Derivat sehr schön ein.

Das β -Amino-, sowie einige andre Amino-anthrachinone wurden uns in liebenswürdiger Weise von den Höchster Farbwerken überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle nochmals unseren Dank aussprechen. Das Acetylderivat stellten wir in bekannter Weise her.

Das Benzoyl-Derivat wurde durch Einwirken mit Benzoylchlorid auf eine Pyridinlösung des Amins gewonnen. Das gelbbraune Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und bildete dann gelbe Kryställchen, die bei $227-228^\circ$ schmolzen.

0.2106 g Subst.: 8.4 ccm N (18° , 726 mm)

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Ber. N 4.28. Gef. N 4.38.

Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, schwer in Eisessig und sehr schwer in Alkohol.

Das Benzolsulfonyl-Derivat wurde durch Zugabe von Benzolsulfochlorid zur Pyridinlösung des Amins dargestellt. Es schied sich beim Ansäuern der erkalteten Flüssigkeit in hellbraunen Flocken aus, die durch Umkrystallisieren aus Pyridin gereinigt wurden. Die gelben Täfelchen schmelzen bei 271° .

0.2079 g Subst.: 7.7 ccm N (20° , 720 mm). — 0.1961 g Subst.: 0.1273 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NSO}_4$. Ber. N 3.86, S 8.83.

Gef. » 3.99, » 8.91.

Die Verbindung löst sich leicht in Pyridin, schwer in Alkohol und Benzol. In heißer, verdünnter Natronlauge löst sie sich unter Rotfärbung auf; beim Erkalten krystallisiert das rote Natriumsalz aus.

p,p' -Diamino-benzalazin.

Das p,p' -Diamino-benzalazin und ebenso das Acetyl- und Benzoyl-Derivat lösen sich mit schwach gelber Farbe, das Benzolsulfonyl-

Derivat dagegen löst sich orangefarben in der Schwefelsäure. Die Wirkung des Acetyls und Benzoyls ist also unsicher, hingegen die des Benzolsulfonyls wieder kräftig.

Wir stellten anfänglich das Diamino-benzalazin durch Reduktion von *p,p'*-Dinitro-benzalazin in Eisessiglösung mit Eisenfeile her, gaben aber das Verfahren wieder auf, weil die Ausbeute nicht gut war und ein Produkt entstand, das seine braune Farbe trotz mehrfacher Krystallisation auch unter Zuhilfenahme von Tierkohle nicht aufhellte. Ein gutes Produkt erhielten wir, als wir wie Walther und Kausch¹⁾ Hydrazin auf *p*-Amino-benzaldehyd einwirken ließen; das Verfahren konnte dadurch abgekürzt werden, daß der durch Spaltung aus *p*-Amino-benzaldoxim dargestellte Amino-benzaldehyd nicht isoliert, sondern direkt mit Hydrazin umgesetzt wurde.

Das Diacetyl-Derivat wurde durch Kochen des Amins mit einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid hergestellt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt des fast weißen Produkts lag bei 260–261°.

0.1695 g Sbst.: 27.1 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{18}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 17.39. Gef. N 17.53.

Das Dibenzoyl-Derivat schied sich aus der Pyridinlösung des Amins sofort auf Zugabe von Benzoylchlorid aus und konnte seiner eminenten Schwerlöslichkeit wegen durch Auskochen mit frischem Pyridin gereinigt werden. Die gelbliche Substanz schmolz erst oberhalb 285° und erwies sich in fast allen Lösungsmitteln überaus schwer löslich; in Nitrobenzol löste sie sich leichter.

0.1900 g Sbst.: 21.6 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{28}H_{22}N_4O_2$. Ber. N 12.56. Gef. N 12.40.

Das Dibenzolsulfonyl-Derivat entstand leicht aus Benzolsulfochlorid und der Pyridinlösung der Base und wurde aus einer Mischung von Alkohol und Pyridin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der gelblichen Krystalle lag bei 250°.

0.1907 g Sbst.: 19.3 ccm N (22°, 734 mm). — 0.1876 g Sbst.: 0.1671 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$. Ber. N 10.82, S 12.37.

Gef. » 11.01, » 12.23.

Die Substanz ist in Pyridin und in Aceton leicht, in Eisessig und Essigester schwer, in Alkohol, Benzol, Chloroform sehr schwer löslich. Von verdünnter Natronlauge wird sie unter Gelbfärbung aufgenommen.

p-Aminobenzal-acetophenon.

Amin, Acetyl- und Benzoyl-Derivat lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bei den beiden letzteren deutlich

¹⁾ J. pr. [2] 56, 113 [1897].

intensiver ist als bei dem ersteren; das Benzolsulfonyl-Derivat löst sich orange und gibt folglich sehr schön den gesuchten Effekt. Die bei halochromen Aminen möglichen drei Haupttypen sind beim *p*-Aminobenzal-acetophenon und ebenso bei seinem Dimethyl-Derivat leicht nachzuweisen; die beiden Substanzen lösen sich in nicht allzu-großen Mengen verdünnter Säuren namentlich in der Hitze mit orange-roter Farbe, in einem Überschuß der Säuren dagegen farblos und in konzentrierter Schwefelsäure gelb ¹⁾.

Das *p*-Aminobenzal-acetophenon wurde schon von H. Rupe und A. Porai-Koschitz¹⁾ aus *p*-Nitrobenzal-acetophenon durch Reduktion mit Zinnchlorür, rauchender Salzsäure und Eisessig hergestellt. Wir haben als Reduktionsmittel gleichfalls Zinnchlorür, als Lösungsmittel jedoch alkoholische Salzsäure verwendet, das beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidende zinnhaltige Chlorhydrat umkrystallisiert und aus ihm mit Natriumacetat oder Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt. Das erhaltene Produkt wurde mit Äther extrahiert, der Äther verjagt und der Rückstand aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Die tiefgelbe Substanz schmolz bei 152°.

0.1998 g Sbst.: 0.5900 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1981 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 742 mm).

C₁₅H₁₃NO. Ber. C 80.68, H 5.87, N 6.28.

Gef. » 80.53, » 5.88, » 6.45.

Die Lösungen der Substanz in Alkoholen und in Essigester fluorescieren schwach, die in Pyridin, Methylrhodanid, Benzylcyanid, Aceton und Chloroform stärker grün bis blau. Es sei beigefügt, daß auch das *p*-Dimethylaminobenzal-acetophenon in diesen Lösungsmitteln fluoresciert, und zwar erheblich kräftiger, so daß es auch noch in verschiedenen solchen Solvenzien deutliche Fluorescenz aufweist, in welchen die nichtmethylierte Verbindung ein merkliches Fluorescenzvermögen nicht mehr äußert. Die Fluorescenz-Farbe der methylierten Verbindung schwankt zwischen grüngelb und grünblau.

Das Acetyl-Derivat bildet gelbliche Krystalle, schmilzt bei 178°, ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Benzol und Äther. Die Lösungen fluorescieren kaum; diejenige in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert schwach blaugrün.

0.1995 g Sbst.: 9.7 ccm N (18°, 739 mm).

C₁₇H₁₅NO₂. Ber. N 5.28. Gef. N 5.43.

Das Benzoyl-Derivat, mit Pyridin und Benzoylchlorid hergestellt und aus Alkohol mit Tierkohle krystallisiert, bildet blaßgelbe, bei 181° schmelzende Blättchen, die in Pyridin leichter, in Alkohol schwerer und in Benzol und

¹⁾ Nach H. Rupe und A. Porai-Koschitz (Zeitschr. f. Farben-Industrie 5, 317 [1906]) soll sich das *p*-Dimethylaminobenzal-acetophenon in konzentrierter Schwefelsäure farblos mit violetter Fluorescenz lösen.

Äther sehr schwer löslich sind. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert schwach grün.

0.1946 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{22}H_{17}NO_2$. Ber. N 4.28. Gef. N 4.31.

Das Benzolsulfonyl-Derivat, auf analogem Wege gewonnen und gleichfalls aus Alkohol krystallisiert, ist eine gelbe Substanz, die bei 183—184° schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. In kalter verdünnter Natronlauge löst sie sich unter Gelbfärbung auf und wird beim Kochen der Flüssigkeit zersetzt; nach dem Geruch zu urteilen, scheint hierbei Acetophenon aufzutreten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert schwach grün.

0.2102 g Sbst.: 7.5 ccm N (22°, 747 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.1250 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{17}NSO_3$. Ber. N 3.86, S 8.83.

Gef. » 3.95, » 8.58.

m-Aminobenzal-acetophenon.

Das Amin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure hellgelb, das Acetyl- und ebenso das Benzoyl-Derivat intensiv gelb, das Benzolsulfonyl-Derivat orangerot. Das Amin lieferte mit verdünnten Säuren nur die farblosen Salze, so daß also bei ihm der erste Haupttypus wenig beständig ist und zu fehlen scheint. Dies ist, wie auch in anderen analogen Fällen, darauf zurückzuführen, daß *meta*-ständige Auxochrome zur Dezentralisation der basischen Funktion kaum etwas beitragen.

Das *m*-Aminobenzal-acetophenon wurde schon von Rupe und Porai-Koschitz dargestellt. Wir haben es auf abgeändertem Wege leicht zinnfrei gewonnen. *m*-Nitrobenzal-acetophenon wurde durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure und Zinnchlorür reduziert, die Reaktionsmasse nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und das sich absetzende stark zinnhaltige Chlorhydrat nach dem Abnutschen mit verdünnter Natronlauge versetzt. Das gelbe Produkt wurde auf dem Wasserbade getrocknet, und daraus die Base im Extraktionsapparat mit Benzol ausgezogen. Wir erhielten die Substanz in Form schwach gelber Kryställchen vom Schmp. 158° in einer Ausbeute von 87% der Theorie. Ihre Lösung in Äther fluoresciert schwach grün; die meisten anderen Lösungen zeigen bei der Beobachtung im Tageslicht keine merkliche Fluorescenz.

Das Acetyl-Derivat entstand leicht mit Essigsäure-anhydrid und wurde aus einem Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Die farblosen, verfilzten Kryställchen schmolzen unter schwacher Gelbfärbung zwischen 119° und 120°, also um 16° höher als nach der Angabe von Rupe und Porai-Koschitz (104°). Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert schwach grün.

0.2038 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 732 mm).

$C_{17}H_{15}NO_2$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.45.

Das Benzoyl-Derivat, mit Pyridin und Benzoylchlorid gewonnen und aus Benzol krystallisiert, bildete fast farblose, bei 135° schmelzende Kryställchen, die sich leicht in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwerer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösten.

0.1979 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{22}H_{17}NO_2$. Ber. N 4.28. Gef. N 4.22.

Das Benzolsulfonyl-Derivat, mit Pyridin und Benzolsulfochlorid bereitet und aus Alkohol krystallisiert, ist eine weiße Substanz, die bei 127° schmilzt und in Benzol leicht, in Alkohol schwerer und in Äther sehr schwer löslich ist. In sehr verdünnter Natronlauge löst sie sich unter intensiver Gelbfärbung; durch kalte, konzentrierte Natronlauge wird ein Salz gefällt, und durch Erwärmen mit derselben wird die Substanz zersetzt.

0.1961 g Sbst.: 6.7 ccm N (23°, 748 mm). — 0.1902 g Sbst.: 0.1202 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{17}NSO_3$. Ber. N 3.86, S 8.83.

Gef. » 3.77, » 8.68.

m-Amino-dibenzalaceton.

In dieser Reihe tritt der Effekt nicht deutlich hervor. Die $\frac{1}{1000}$ -n. Lösungen des Amins und seiner drei Acylderivate in konzentrierter Schwefelsäure sind orangefarben von fast ganz gleicher Nuance. Die Intensität scheint in der erwarteten Reihenfolge vom Amin über das Acetyl- und Benzoyl-Derivat zum Benzolsulfonyl-Derivat sich zu verstärken, die Unterschiede sind aber nur sehr gering. Die Lösungen in der konzentrierten Schwefelsäure fluorescieren grün; besonders die Lösung des Amins, wie übrigens auch die des *m*-Nitro-dibenzalacetons, besitzt eine schöne grüne Fluorescenz.

m-Nitro-dibenzalaceton diente als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Amins und konnte durch Kondensation von *m*-Nitro-benzaldehyd mit Benzal-aceton gewonnen werden; nur mußte man hierbei einer Erwärmung vorbeugen, da sonst ein stark verharztes Produkt entstand. 20 g des Aldehyds und 20 g Benzal-aceton wurden in 100 g Alkohol gelöst und bei 15° mit einigen Kubikzentimetern 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Man ließ die Temperatur eine Stunde lang nicht über 18° ansteigen, filtrierte dann den ausgefallenen Körper ab und krystallisierte ihn aus Eisessig um. Ausbeute 25.5 g oder 68 % der Theorie.

0.2084 g Sbst.: 0.5573 g CO_2 , 0.0842 g H_2O . — 0.2047 g Sbst.: 9.1 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{17}H_{13}NO_3$. Ber. C 73.09, H 4.69, N 5.02.

Gef. » 72.93, » 4.52, » 4.91.

Die Substanz ist von hellgelber Farbe, schmilzt bei 140° und löst sich in Alkohol sehr schwer, in Eisessig leichter. Die Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure ist orangefarben.

m-Amino-dibenzalaceton. 20 g *m*-Nitro-dibenzalaceton werden mit 150 g alkoholischer Salzsäure (bei Zimmertemperatur mit Salzsäure ge-

sättigt) und 65 g Zinnchlorür versetzt. Der Nitrokörper geht beim Umrühren in Lösung und in kurzer Zeit vollzieht sich unter lebhaftem Aufschäumen und unter Rotfärbung der Flüssigkeit die Reduktion. Das sich ausscheidende rote, zinnhaltige Chlorhydrat wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und solange mit einer Natriumacetat-Lösung erwärmt, bis das Rot völlig in Gelb übergegangen ist. Die Abscheidung der Base mit Natriumacetat ist der mit Natronlauge vorzuziehen, weil die Base gegen Alkali ziemlich empfindlich ist. Das Produkt wird im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen und aus Benzol umkrystallisiert. Man gewinnt auf diese Weise das *m*-Amino-dibenzalaceton als intensiv gelbe, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz vom Schmp. 114°. Ausbeute 14 g oder 78 % der Theorie.

0.1952 g Subst.: 0.5855 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.2066 g Subst.: 10.2 ccm N (18°, 738 mm).

C₁₇H₁₅NO. Ber. C 81.89, H 6.07, N 5.62.

Gef. » 81.80, » 5.93, » 5.51.

Die Lösungen der Substanz in den gewöhnlichen Solvenzien fluorescieren im Tageslicht nicht merklich. Die Lösungen in verdünnten Säuren sind fast farblos, diejenigen in konzentrierten gelb bis orange.

Das Acetyl-Derivat bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzol gelbliche, verfilzte Nadelchen, die bei 150° schmelzen und in Eisessig leicht, in Alkohol und Benzol schwerer löslich sind.

0.2031 g Subst.: 8.3 ccm N (18°, 744 mm).

C₁₉H₁₇NO₂. Ber. N 4.81. Gef. N 4.60.

Das Benzoyl-Derivat wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als gelbliche, ziemlich leicht lösliche Substanz vom Schmp. 150—151° erhalten.

0.1910 g Subst.: 6.7 ccm N (17°, 734 mm).

C₂₄H₁₉NO₂. Ber. N 3.97. Gef. N 3.91.

Das Benzolsulfonyl-Derivat krystallisiert aus Benzol als gelbliche Substanz, die bei 140° schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln ziemlich löslich ist. Von verdünnter Natronlauge wird sie in der Kälte mit gelber Farbe leicht aufgenommen, in der Hitze aber zersetzt.

0.2028 g Subst.: 6.8 ccm (20°, 740 mm). — 0.1892 g Subst.: 0.1166 g BaSO₄.

C₂₃H₁₉NSO₃. Ber. N 3.60, S 8.24.

Gef. » 3.71, » 8.46.

m,m'-Diamino-dibenzalaceton.

Der gesuchte Effekt ist in dieser Reihe wieder deutlich zu erkennen und an 1/1000-Normal-Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure leicht nachzuweisen. Das Amin liefert eine gelbe, das Acetyl- und

das Benzoyl- eine etwas tiefer gelbe und das Benzolsulfonyl-Derivat eine orangefarbene Lösung¹⁾. Die Lösungen fluorescieren grün.

m,m'-Diamino-dibenzalacetone wurde aus *m,m'*-Dinitro-dibenzalacetone hergestellt. Zur Reinigung dieses Dinitrokörpers, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur äußerst wenig löslich ist, empfiehlt Petrenko-Kritschenko²⁾ die Krystallisation aus Essigsäure-anhydrid. Wir haben gefunden, daß der Körper auch in heißem Pyridin gut löslich ist und ihn daher aus diesem Mittel umkrystallisiert. Seine Reduktion bot anfänglich verschiedene Schwierigkeiten und erst nach mehreren erfolglosen Versuchen gelangten wir zu folgendem Verfahren. Der Nitrokörper wird mit überschüssigem Zinnchlorür und Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, solange gekocht, bis das Reaktionsgemisch intensive gelbe Farbe zeigt und eine Probe sich völlig in Wasser löst. Das Gemisch wird nach dem Erkalten abgesaugt, das Produkt mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen und dann in heißem Wasser gelöst. Die heiße Lösung wird filtriert und noch in der Hitze solange mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis Trübung eintritt. Beim Erkalten scheidet sich jetzt das Chlorhydrat in leicht absaugbarer Form ab. Man löst es in sehr viel heißem Wasser aufs neue, filtriert noch einmal und bekommt dann durch Versetzen der Flüssigkeit mit Natriumacetat die freie Base in Gestalt hellgelber, zinnfreier Flocken. Zwecks Reinigung wird die Base in möglichst wenig Aceton gelöst und die Lösung zur Ausfällung von Harzen mit Äther versetzt. Man filtriert von den Harzen ab, engt das Filtrat ein und unterwirft den auskrystallisierenden Körper nochmals der Behandlung mit Aceton und Äther.

Man erhält auf diese Weise das *m,m'*-Diamino-dibenzalacetone als hellgelbe Substanz vom Schmp. 161°. Die Ausbeute beträgt etwa 60 % der Theorie.

0.1991 g Sbst.: 0.5623 g CO₂, 0.1118 g H₂O. — 0.2080 g Sbst.: 19.4 ccm N (18°, 744 mm).

C₁₇H₁₆N₂O. Ber. C 77.23, H 6.10, N 10.61.

Gef. » 77.03, » 6.28, » 10.75.

Die Substanz ist in Alkohol, Aceton und Pyridin leicht, in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin sehr schwer löslich. Sie löst sich in verdünnten Säuren fast farblos.

Das Diacetyl-Derivat erforderte bei seiner Herstellung eine große Flüssigkeitsmenge, da wir Gewicht darauf legten, daß die Base, um restlos umgewandelt zu werden, bei der Acetylierung völlig in Lösung ging. Auf 1 g Amin wurden 5 g Essigsäure-anhydrid und 20 g Eisessig angewendet. Das mit Wasser ausgefällte, gelbliche Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 243°. Es ist in heißen Lösungsmitteln nur wenig leichter löslich als in kalten. In Aceton löst sie sich ziemlich schwer, in Alkohol und Eisessig erheblich leichter.

¹⁾ Nach 24-stündigem Stehen ist die Lösung des Benzolsulfonyl-Derivats heller geworden und gleicht dann der desamins.

²⁾ J. pr. [2] 60, 152 [1899].

0.1976 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 8.05. Gef. N 7.96.

Das Dibenzoyl-Derivat entsteht leicht beim Versetzen einer Lösung von 1 g Base in 8 g Pyridin mit 3 g Benzoylchlorid. Es wird zu seiner Reinigung in Pyridin gelöst und mit Alkohol gefällt, und bildet dann gelbliche Kryställchen vom Schmp. 233°, die in Pyridin leicht, dagegen in Alkohol, Aceton und Benzol fast unlöslich sind.

0.2005 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{31}H_{24}N_2O_3$. Ber. N 5.93. Gef. N 6.03.

Das Dibenzolsulfonyl-Derivat wird auf analogem Wege gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Das gelbliche Produkt schmilzt bei 196° und ist in Essigester und Benzol schwer, in Alkohol, Eisessig, Aceton und Anisol leichter löslich.

0.2072 g Sbst.: 10.0 ccm N (21°, 746 mm). — 0.1943 g Sbst.: 0.1688 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{24}N_2S_2O_5$. Ber. N 5.15, S 11.78.

Gef. » 5.36, » 11.93.

Verdünnte Natronlauge löst die Substanz unter Gelbfärbung sehr leicht auf.

484. Theodor Posner und Rudolf Hess: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. X. Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Cumarine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 11. November 1913.)

Im Verlauf der Untersuchung über den Einfluß von Kernsubstituenten auf Additionsfähigkeit der Zimtsäure¹⁾ erschien es dem einen von uns von Interesse, auch die Bedeutung der Kernsubstitution auf die Anlagerungsfähigkeit der Cumarine zu studieren. In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ war nachgewiesen worden, daß das gewöhnliche Cumarin mit größter Leichtigkeit Hydroxylamin addiert.

Die Ergebnisse dieser vorläufigen Mitteilung standen teilweise in Widerspruch mit den Resultaten einer gleichzeitigen Arbeit von Francesconi und Cusmano³⁾. Dieser Widerspruch hat sich, wie die genannten Autoren inzwischen⁴⁾ schon mitgeteilt haben, dahin aufgeklärt, daß in der Tat Cumarin mit freiem Hydroxylamin je nach den Bedingungen entweder das von ihnen zuerst erhaltene Dihydroxylamin-Produkt oder das von dem einen von uns beschriebene Tri-

¹⁾ A. 389, 1. ²⁾ B. 42, 2523 [1909]. ³⁾ G. 39, I, 189.

⁴⁾ R. A. L. [5] 18, II, 183.