

Ueber Derivate des Diphenylamin.

VON

Dr. Robert Gnehm,

I. Assistent am chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnikums.

Unter diejenigen Körper, welche in der heutigen Anilinfarbenindustrie eine grössere Verwendung aufzuweisen haben, darf das Diphenylamin, in neuester Zeit vielleicht auch das Methyldiphenylamin, mitgezählt werden, denn die jetzt im Handel sich findenden künstlichen, blauen Farbstoffe sind zum Theil aus dem einen oder dem andern der genannten Körper dargestellt worden. Warum diese Körper industrielle Anwendung gefunden haben, ist jedenfalls auf verschiedene Umstände zurückzuführen, unter diesen darf gewiss auch derjenige gerechnet werden, das Rosanilin bei der Anilin-Blaudarstellung zu umgehen.

Wie bekannt wurden bis vor nicht sehr langer Zeit beinahe alle Anilinfarbstoffe, einige wenige ausgenommen, ausschliesslich aus dem Fuchsin, dessen Darstellung mit der Anwendung giftiger Arsensäure verknüpft war, bereitet. Da das Fuchsin in grosser Quantität (und zwar die grösste Menge zur Bereitung von Violett, Grün und Blau) producirt wurde, war auch der Verbrauch von Arsensäure ein bedeutender.

Die giftigen Eigenschaften des Arsens machten sich auch bald in den arsenhaltigen Fuchsinrückständen auf unangenehme Weise fühlbar; verschiedene Uebelstände, Vergiftungen etc., welche dadurch hervorgerufen wurden, verfehlten nicht die Aufmerksamkeit der Sanitätsbehörden

zu erwecken, was bald strenges polizeiliches Einschreiten gegen die Fuchsinbereitung mit Arsensäure nach sich zog.

In Folge dessen sahen sich die Fuchsinfabrikanten genöthigt, diesen Uebelständen soviel wie möglich abzuhelpfen, was nur auf zweierlei Weise geschehen konnte: möglichst vollständige Regeneration des in die Fabrikation eingetretenen Arsens oder Ersetzen der Arsensäure durch einen anderen nicht giftigen Körper, welcher das Anilin in Rosanilin verwandeln kann und welcher keine giftigen Nebenproducte liefert.

Weder das eine noch das andere ist in befriedigender Weise gelöst worden. Einzig in neuerer Zeit will eine Fabrik ihr Fuchsin ohne Anwendung von Arsensäure produciren, allein im Allgemeinen ist doch wohl noch anzunehmen, dass das Arsensäureverfahren beinahe ausschliesslich practicirt wird.

Da, wie schon bemerkt, nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des producirten Fuchsins als solches dem Handel überliefert wird, der grössere Theil aber in den Fabriken selbst zur Herstellung anderer Anilinfarben dient, so ging man darauf aus, diese andern Anilinfarben, Violett, Grün und Blau auf andere Weise darzustellen, resp. das Rosanilin zu umgehen, um dadurch die Production des Fuchsins auf ein Minimum zu beschränken. Diese Ideen haben sich realisirt; Anilinviolett und Anilinblau brauchen nicht mehr aus Rosanilin dargestellt zu werden und damit hat die Fuchsinfabrikation bedeutend abgenommen, sie beschränkt sich lediglich auf Herstellung einer Quantität Fuchsin, wie sie als solche in den Färbereien Verwendung finden kann.

Bald nachdem E. Kopp gezeigt hatte, dass im Ros-

anilin ein Theil des Wasserstoffs durch Alkoholradikale, Methyl, Aethyl, Amyl etc. ersetzt werden konnte und dass dann der rothe Farbstoff verschwindet, um sich in einen violetten umzuwandeln¹⁾, beobachtete auch Ch. Lauth²⁾, dass die Einführung von CH_3 ins Anilin diesem Körper die Eigenschaft erteilt durch den Einfluss oxydirender Agentien, welche mit dem nicht methylylirten Anilin rothe Farbstoffe geben, violette Farbstoffe zu liefern.

Diese Thatsachen wurden bald practisch ausgenutzt; Hofmann, Wanklyn etc. liessen sich Verfahren zur Herstellung von methylylirten Rosanilinen patentiren und gaben dadurch der Anilinfarbenfabrikation eine weitere Ausdehnung.

Freilich führten diese neuen Verfahren, welche in der Farbenindustrie sich bald allgemein einbürgerten, einen grossen Uebelstand mit sich. Die gebräuchlichen Methoden zur Herstellung der Rosanilinsubstitutionsproducte verlangen die Anwendung von Jodalkylen, und da die Ausdehnung dieser Fabrikation eine immer bedeutendere wurde, wuchs selbstverständlich der Jodconsum und damit auch in unglaublicher Weise der Preis dieses Körpers, so dass der Preis der Farbstoffe auch ein bedeutender sein musste.

Dieser Umstand, im Verein mit dem schon oben erwähnten, das Rosanilin bei der Bildung der violetten Farbstoffe zu umgehen, mag viel dazu beigetragen haben, dass die citirten Versuche von Lauth fortgesetzt wurden und schliesslich auch zu befriedigenden Resultaten führten. Davon zeugen die im Jahr 1866 den Herren Poirrier und

¹⁾ Compt. r. 52, pg. 363.

²⁾ Répertoire de chimie appliquée, 1861 pag. 345.

Chappat fils¹⁾ einerseits und dem Herrn Ch. Lauth²⁾ andererseits ertheilten Patenten zur Herstellung von Methyl-, Aethyl- etc. Anilin (resp. Toluidin etc.) und zur Ueberführung letzterer Körper in violette Farbstoffe.

Diese Anilinviolett-Darstellung aus Methylanilin vertrieb von da an ziemlich allgemein das Darstellungsverfahren des sogenannten Hofmann'schen Violetts und es ist dies als ein eminenter Fortschritt in der Anilinfarben-geschichte zu bezeichnen, ein Fortschritt, der nicht nur zur Folge hatte, dass ein grosser Theil des bisher mit Arsensäure producirten Rosanilins nicht mehr hergestellt zu werden brauchte, sondern der auch einen äusserst theueren Artikel, das Jod, zum grossen Theil aus den Anilinfarbenfabriken verbannte.

Eine gänzliche Beseitigung der Jodverbindungen in den Anilinfarbenfabriken konnte in der Hinsicht nicht eintreten, als das sogenannte Jodgrün oder Hofmann's Grün in nicht unbedeutender Menge herzustellen war. Sobald die Violettfabrikation sich aber einmal auf den erwähnten Standpunkt erhoben hatte, folgten Versuche das theure Jod auch bei der Gröndarstellung zu umgehen. Eine erste Errungenschaft bestand darin, das Jodgrün durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylanilinviolett und nicht auf Rosanilin zu bereiten. Der Verbrauch von Jod wird dadurch vermindert, weil das Rosanilin mehr Jod braucht um in Grün verwandelt zu werden als das Methylanilinviolett, welches letzterer Körper bereits eine ge-

¹⁾ Brevets d'invention. Pris le 16 Juin 1866 par la S^{te}. Poirier & Chappat fils.

²⁾ Brevets d'invention. Pris le 1er Décembre 1866 sous le No. 73925 etc. par Mr. Ch. Lauth.

wisse Quantität der Alkoholradicale, die man durch Einwirkung der Jodide einführen will, enthält.

Da das Jod, wie Hofmann und Girard zeigten, ein constituirender Bestandtheil des Jodgrüns ist, und somit dasselbe bei der Anwendung in der Färberei verloren geht, so war es um so erfreulicher, als W. Baubigny die Entdeckung machte, dass das Jodmethyl durch das ziemlich billige Methylnitrat ersetzt werden konnte. Baubigny hat gezeigt, dass Methylnitrat durch Einwirkung auf Methylanilinviolett einen grünen Farbstoff erzeugt, der von dem Hofmann'schen Grün, wie H. Appenzeller¹⁾ nachwies, nur dadurch verschieden ist, dass es Chlor an der Stelle von Jod enthält.

Dieses Verfahren ist in den Anilinfarbenfabriken, trotz der Gefährlichkeit des anzuwendenden Methylnitrats ziemlich allgemein geworden, und hat somit den letzten Beitrag geliefert, um die Anilinviolett- und Grün-Fabrikation sowohl vom Rosanilin als vom theueren Jod unabhängig zu machen.

Wie in der Violett- und Grünbereitung Aenderungen eingetreten sind, so können wir solche auch in der Blaufabrikation konstatiren. Die wichtigsten blauen Anilinfarbstoffe wurden erhalten durch Einwirkung von Rosanilinsalzen auf Anilin. Es entstanden hiedurch die sogenannten phenylirten Rosanilinblau. Sobald der Blaubildungsprocess richtig interpretirt war, d. h. sobald man erkannte, dass das aus Rosanilin und Anilin erzeugte Blau durch Phenylirung des Rosanilins sich gebildet hatte, kam man bald auf den Gedanken, dasselbe in anderer Weise herzustellen, nämlich durch Phenyliren des Anilins, Mischen dieses Körpers mit toluidinhaltigem Anilin oder Toluylphenyl-

¹⁾ Berl. Ber. 6. pag. 965.

amin und Oxydiren dieses Gemisches. Girard ist auch wirklich in der angedeuteten Weise zum Ziele gelangt. Er liess sich, auf Versuche gestützt, ein Verfahren patentiren¹⁾, nach welchem er Diphenylamin (aus käuflichem Anilin erhalten oder mit seinen Homologen gemischt) mit einer oxydirenden Substanz behandelt. Als solche nennt er namentlich anderthalb Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$; jedoch gibt er an, dass auch andere, wie Arsensäure, Oxalsäure etc. verwendet werden können.

Wahrscheinlich entstehen dabei dieselben Producte, welche Hofmann²⁾ seiner Zeit signalisirte und die er erhielt aus Diphenylamin mit Toluidin gemischt durch Behandeln mit Quecksilberchlorid oder Arsensäure.

Diesem Verfahren darf eine directe Verwerthung kaum zugeschrieben werden, allein es gab dasselbe doch Veranlassung zu weiterer Ausbildung des Diphenylaminblau-Darstellungsprocesses, und man kann jetzt mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht wurden, die auf Verfahren führten — principiell mit der Girard'schen Patentbeschreibung identisch — welche Producte liefern, die dem gewöhnlichen, ältern Anilinblau sowohl was Qualität als Preis anbetrifft, eine harte Concurrrenz bereiten.

Im verflossenen Jahre ist in dieser Hinsicht viel gearbeitet worden; davon liefern nicht nur die neuen pa-

¹⁾ Letters Patent to Charles Adam Girard etc. of „Improvements in the manufacture of blue coloring matter“. — Sealed the 9th. April 1867 etc.

Moniteur scientifique, Novembre 1874 pag. 1071.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, pag. 160.

tentirten Verfahren ¹⁾ Beweise, sondern es zeigen auch die prachtvollen im Handel sich findenden Diphenylamin- und Methyldiphenylamin-Blau, dass diese Verfahren mit Erfolg practicirt werden können.

Selbstverständlich gehen Hand in Hand mit den Verbesserungen im Blandarstellungsverfahren auch Aenderungen in der Darstellung der Rohstoffe und es ist frappant wie schön und rein diese Körper, namentlich das Diphenylamin, gegenwärtig centnerweise in den Farbenfabriken producirt werden. Die Entdeckung dieses Körpers, des

D i p h e n y l a m i n

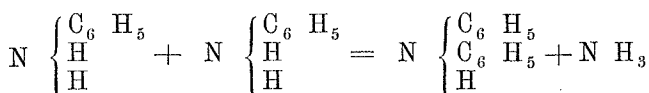
wurde von A. W. Hofmann gemacht. Durch trockene Destillation des Anilinblaus (Triphenylrosanilin) erhielt Hofmann ²⁾ ein bei 280° — 300° übergehendes Destillat, welches mit Salzsäure vermischt zu einem in Salzsäure schwer löslichen Körper erstarrte, der mit Alkohol gewaschen und umkrystallisirt in weissen Nadeln erhalten wurde (salzsaures Diphenylamin). Durch Zusatz von Ammoniak wird daraus ein rasch krystallinisch erstarrendes Oel, welches von Hofmann als Diphenylamin erkannt wurde, abgeschieden.

¹⁾ Brevet de Ch. Bardy, 31. Jan. 1870 (Darstellung von blauen Farbstoffen aus Diphenylamin und Methyldiphenylamin). *Moniteur scient.* 1870. pag. 553. — Girard liess sich am 19. Juni 1874 ein Verfahren patentiren, laut welchem er Methyl-, Aethyl- oder Amyl-Diphenylamin mit Oxalsäure behandelt und in dieser Weise blaue Farbstoffe erhält.

²⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 132, pag. 160.

Melanilin, Leukanilin liefern bei der Zersetzung durch Hitze dieselbe Basis. ¹⁾

G. de Laire, Ch. Girard & P. Chapoteont ²⁾ gelangten in anderer Weise, durch Einwirkung von Anilin auf ein Anilinsalz zu demselben Körper. Diese äusserst interessante Reaction erhält durch folgende Gleichung ihren Ausdruck:



Allerdings geht die Einwirkung nicht glatt im Sinne obiger Gleichung vor sich, vielmehr bilden sich noch andere Producte (z. B. Farbstoffe), die nicht genauer signalisirt sind.

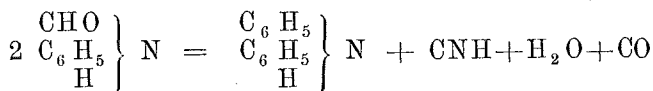
Die Genannten erhielten durch Einwirkung anderer Anilinsalze (schwefelsaures, salzsaures, salpetersaures, arsensaures, phosphorsaures Anilin, sowie der Verbindungen, welche diese Base mit den Chloriden von Zink, Zinn, Quecksilber etc. liefert), auf Anilin, dasselbe secundäre Monamin. Es soll sich jedoch das salzsaure Salz am besten eignen.

A. W. Hofmann ³⁾ studirte eingehender die Reaction von Oxalsäure auf Anilin; er fand, dass unter gewissen Bedingungen, die er näher präcisirt, neben andern Körpern wie Blausäure, Benzonitril etc. auch Diphenylamin entsteht und zwar als secundäres Product aus gebildetem Phenylformamid:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, pag. 160.

²⁾ Compt. r. 63, pag. 91.

³⁾ Chem. Centralblatt 1868, pag. 227.



Bardy & Dusart¹⁾ gaben eine Reihe von Reactionen an, bei welchen Diphenylamin entstehen soll. Anilin mit trockenem phenolsulfosaurem Natrium gegen 225° erhitzt gibt Diphenylamin. Ebenso soll es entstehen:

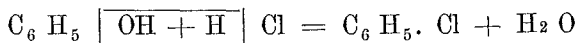
wenn ein Gemisch von salzsaurem Anilin, Phenol und rauchender Salzsäure auf 250° erhitzt wird. Die Salzsäure würde hier also die Rolle einer wasserentziehenden Substanz spielen, sie würde zunächst mit dem Phenol Phenylchlorür bilden, welches letzteres auf das salzsaure Anilin reagirt;

wenn Phenylchlorür und Anilin durch eine bis zur beginnenden Rothgluth erhitzte Röhre geleitet werden;

wenn Phenylchlorür oder Phenyljodür mit Natrium in der Kälte zusammengebracht werden;

wenn Phenyljodür und Anilin auf 280° erhitzt wird.

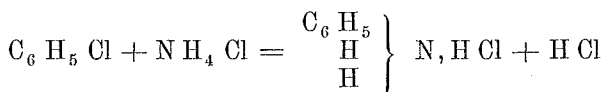
Erhitzt man ein Gemisch von Phenol, Salmiak und rauchender Salzsäure in geschlossenen Gefäßen, so bilden sich nach Bardy & Dusart²⁾ neben Phenylchlorür und Anilin reichliche Quantitäten von Diphenylamin. Die Reaction denken sich die Genannten in folgender Weise vor sich gegangen. Die rauchende Salzsäure wirkt zunächst auf das Phenol ein, Phenylchlorür bildend:



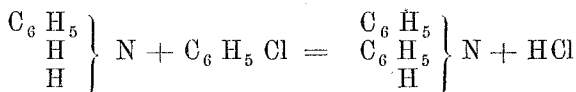
Phenylchlorür reagirt auf den Salmiak und bildet Anilin:

1) Compt. r. 73, pag. 1276.

2) Compt. r. 74, pag. 188.



Dieses setzt sich mit neuen Quantitäten Phenylchlorür zu Diphenylamin um:



Girard & de Laire¹⁾ können die Angaben von Dusard und Bardy nicht bestätigen. Die Diphenylaminbildung durch Einwirkung von Phenol, rauchender HCl und salzsaurem Anilin führen sie auf Zersetzung des salzsauren Anilins zurück, und nicht auf Einwirkung von sich bildendem Phenylchlorür auf salzsaures Anilin. Sie belegen ihre Angabe mit der Beschreibung eines Versuchs, bei welchem sie aus reinem salzsauren Anilin durch Erhitzen auf 300°—340°, während mehrerer Stunden etwa $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des angewandten salzsauren Anilins an Diphenylamin erhielten.

Bei der Einwirkung von Anilin und phenolsulfosaurem Natron konnten sie Diphenylaminbildung nur dann konstatiren, wenn der eine oder der andere der angewandten Körper ein Anilinsalz enthielt, so dass bei der von Bardy und Dusard angegebenen Reaction die Bildung des Diphenylamins lediglich der Einwirkung von Anilin auf ein Anilinsalz zuzuschreiben wäre. Dasselbe war bei Phenylbromür oder -jodür und Anilin zu beobachten. Nur wenn die erstern Körper freie Säure, oder das Anilin ein Anilinsalz enthielt, konnte Diphenylamin erhalten werden.

¹⁾ Compt. r. 74, pag. 811.

Phenylchlorür und Salmiak zusammen erhitzt reagierten gar nicht auf einander. Wenn nun auch letzterer Versuch in anderer Weise angestellt worden ist als der von Bardy & Dusart (wo Phenol, Salzsäure und Salmiak zusammenwirken), so hat der Einwurf Girard und de Lair's jedenfalls doch seine Berechtigung, da Bardy & Dusart ihre Resultate selbst auf die Einwirkung von Phenylchlorür auf Anilin resp. Salmiak zurückführen.

Die letzteren vom Phenol ausgehenden Darstellungsmethoden dürfen um so mehr in Zweifel gezogen werden, als es bis jetzt nicht gelungen ist, Phenol in befriedigender Weise in Anilin umzuwandeln. Welche Bedingungen den Versuchen auch zu Grunde gelegt wurden, immer waren nur Spuren von Anilin zu erhalten.

W. Weith ¹⁾ erhielt ebenfalls Diphenylamin bei Zersetzung von α Tetraphenylguanidin sowie Diphenylcyanamid mit Salzsäure oder Kalihydrat; W. Weith und B. Schröder durch analoge Zersetzung des β Triphenylguanidins. ²⁾

V. Merz und W. Weith ³⁾ stellten Diphenylamin dar durch Einwirkung von Monokaliumanilin auf Brombenzol. Diese Reaction beansprucht ein gewisses Interesse; Anilin und Brombenzol wirken nicht auf einander ein, ersetzt man aber Wasserstoff durch ein Alkalimetall und steigert so die Affinitäten, so kann Phenyl eingeführt werden. Die verschiedenen Versuche haben gezeigt, dass entsprechend der Präexistenz von Mono- und Dikaliumanilin, Diphenylamin und Triphenylamin gebildet werden.

Eigenschaften des Diphenylamins. Bildet eine

¹⁾ Berl. Ber. 7. pag. 843.

²⁾ Berl. Ber. 8. pag. 294.

³⁾ Berl. Ber. 6. pag. 1511.

weisse, blätterig krystallinische Masse; schmilzt bei 45° . nach den neueren Angaben von Merz & Weith ¹⁾ bei 54° , destillirt unzersetzt bei 310° ; es ist fast unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleum und Anilin; ferner löst es sich in concentrirten Mineralsäuren und in Essigsäure, indem jeweils die entsprechenden Salze entstehen. Diese Salze zeigen jedoch eine grosse Unbeständigkeit, indem sie schon durch Wasser zersetzt werden. Durch Salpetersäure wird Diphenylamin intensiv blau gefärbt, eine Reaction, welche so empfindlich ist, dass sie zur Auffindung von Spuren Salpetersäure dienen kann. ²⁾

Wie bereits früher bemerkt, wird Diphenylamin durch oxydirende Substanzen in blaue Farbstoffe übergeführt.

Werthvolle Beiträge zur Geschichte des Diphenylamins sind in letzter Zeit geliefert worden durch die Arbeiten von Merz & Weith ³⁾, welche verschiedene Derivate dargestellt und genau untersucht haben. So beschreiben sie namentlich ein Acetylderivat, Diphenylurethan und machen genaue Angaben über das Verhalten des Diphenylamins zu Schwefelsäure.

Diphenylaminmonosulfosäure, Diphenylamindisulfosäure, sowie einige Salze dieser Säuren sind jetzt bekannt.

Graebe ⁴⁾ hat die Zersetzung des Diphenylamins durch Hitze eingehenden Versuchen unterzogen und hat gefunden, dass dabei Carbazol entsteht.

¹⁾ Berl. Ber. 6, pag. 1511.

²⁾ E. Kopp. Berl. Ber. 1872, pag. 284.

³⁾ Berl. Ber. 6. pag. 1511.

⁴⁾ Berl. Ber. 5. pag. 176.

Methyldiphenylamin.

Dieses tertiäre Monamin wurde zuerst dargestellt aus Diphenylamin und Jodmethyl; die beiden Körper reagiren schon unter 100° und geben mehr oder weniger methy-
lirtes Diphenylamin.

In einer Patentvorschrift von Bardy¹⁾ wird salzsaures Diphenylamin und Methylalkohol in geschlossenen Gefässen unter Druck erhitzt, wobei eine ähnliche Reaction wie sie z. B. bei der Darstellung von Methylanilin bekannt ist, eintritt.

Methyldiphenylamin ist eine ölige Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung gegen 290° destillirt. Bei -11° Cels. erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse.

Unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen liefert der Körper violettblaue oder blauviolette Farbstoffe.

Vom Diphenylamin unterscheidet er sich leicht durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, letztere färbt ihn rothviolett.

Girard & Vogt¹⁾ erhielten ferner Methyldiphenylamin durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Methylanilin.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden ausgeführt mit Diphenylamin vom Schmelzpunkte 54° und mit Methyldiphenylamin, welches bei 290° — 300° destillirt.

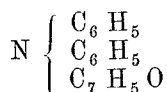
¹⁾ Moniteur scient. 1870. pag. 553. Brevet Nro. 88713.

²⁾ Compt. r. 73. pag. 627.

I. Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin und Methyldiphenylamin.

Diphenylamin und seine Salze färben sich bei Berührung mit concentrirter Salpetersäure prachtvoll blau, namentlich erhält man eine tief indigblaugefärbte Flüssigkeit, wenn zur Base zunächst Salzsäure und hierauf tropfenweise Salpetersäure zugegeben wird¹⁾; Methyldiphenylamin wird durch Salpetersäure violettroth, ähnlich der Farbe von Kaliumpermanganatlösungen, gefärbt.²⁾ Sowohl der blaue Farbstoff, der im einen als der violettrothe, der im andern Fall entstanden ist, sind sehr unbeständige, leicht veränderliche Körper und wahrscheinlich aus diesem Grunde noch nicht näher untersucht.

Intensivere Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin und Methyldiphenylamin erzeugt, wie wir gleich sehen werden, Nitroproducte. Schon Hofmann³⁾ erhielt Nitrodiphenylamine, ausgehend vom Benzoyldiphenylamin:



welches aus Diphenylamin und Benzoylchlorid erhalten wird.

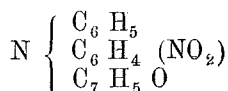
Lässt man gewöhnliche concentrirte Salpetersäure auf diesen Körper einwirken, so löst er sich auf und aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, pag. 160.

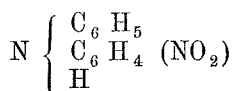
²⁾ Monit. scient. 1870 pag. 553.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, pag. 160.

der Lösung wird durch Wasser eine hellgelbe Substanz, Benzoylmononitrodiphenylamin:

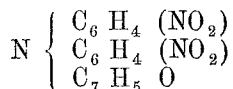


gefällt. Natriumhydrat ertheilt letzterem Körper eine scharlachrothe Färbung, es findet Zersetzung statt, indem sich Benzoesäure und Mononitrodiphenylamin

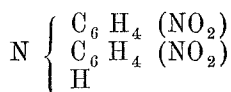


ein in gelbrothen Nadeln krystallisirender Körper abscheidet.

Ein Dinitrodiphenylamin erhielt Hofmann, indem er durch starke rauchende Salpetersäure zunächst



Benzoyldinitrodiphenylamin herstellte, welches sich in Natron mit prächtig carmoisinrother Farbe löst, beim Kochen der Lösung sich aber zersetzt in Nitrobenzoesäure, die an Natron gebunden wird, und in Dinitrodiphenylamin:

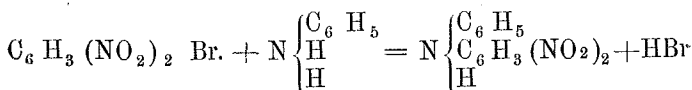


welches aus Alkohol in rothen Nadeln mit bläulich metallischem Schein krystallisirt.

Clemm ¹⁾ ist in anderer Weise zu Nitroderivaten des

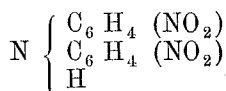
¹⁾ Chem. Centralblatt, 1870, pag. 442.

Diphenylamins gelangt. Beim Erwärmen von Dinitro-
brombenzol mit überschüssigem Anilin geht folgende Re-
action vor sich:



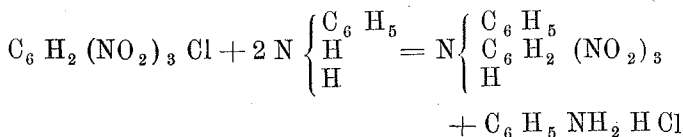
Das entstandene Dinitrodiphenylamin krystallisirt aus
Chloroform in langen, dünnen, lebhaft glänzenden, schar-
lachrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 153°.

Ob das Hofmann'sche Dinitrodiphenylamin mit letz-
terem identisch ist oder nicht, lässt sich, da genauere An-
gaben über die Eigenschaften von Hofmann nicht gemacht
wurden, mit Bestimmtheit nicht entscheiden. Jedoch
ist die von Hofmann für seinen Körper aufgestellte Formel:



mit grosser Wahrscheinlichkeit die richtige und es wären
dann diese beiden Verbindungen nur isomer, eine Ansicht,
die bereits von Clemm schon ausgesprochen wurde.

Trinitrodiphenylamin wurde von Clemm durch
Einwirkung von Anilin auf Trinitrochlorbenzol erhalten.
Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Es kann je nach dem Lösungsmittel in glänzenden,
gelben, federfahnenähnlichen Gebilden, oder in prachtvoll
funkelnden, im reflectirten Lichte scharlachrothen im

durchfallenden Lichte röthlichgelben Prismen vom Schmelzpunkt 175° erhalten werden.

In jüngster Zeit sind diese Körper durch die schönen Arbeiten von Austen¹⁾ um eine nicht unbeträchtliche Anzahl vermehrt worden. Es sei mir erlaubt die Austenschen Verbindungen hier kurz anzuführen und mich dabei derjenigen Bezeichnungen zu bedienen, die Austen in der citirten Abhandlung benützt.

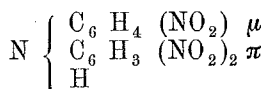
ω - ortho — μ - meta — π - para

μ Nitranilin-Nitranilin aus gewöhnlichen Dinitrobenzol.

π Nitranilin-Nitranilin aus Acetanilid.

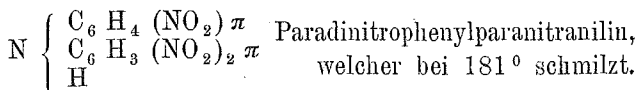
π Trinitrophenyl- die Trinitrogruppe der Pikrinsäure.

Lässt man Paradinitrobrobenzol (F. 72° erhalten durch Nitrirung von Brombenzol) und μ -Nitranilin in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre bei 100° digeriren, so kann aus der Reactionsmasse nach dem Waschen mit Wasser durch Eisessig ein Trinitrodiphenylamin ausgezogen werden, welches aus genanntem Lösungsmittel in glänzenden gelben Krystallen erhalten wird, die den Schmelzpunkt 189° zeigen. Es besitzt die Formel



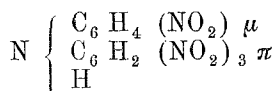
Paradinitrophenylmetanitranilin.

Wendet man nicht μ -Nitranilin, sondern π -Nitranilin an, so erhält man einen anderen, dem vorigen isomeren Körper:



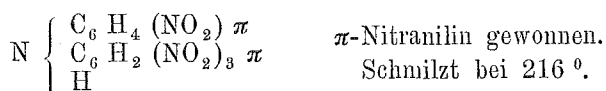
¹⁾ Berl. Ber. 7. pag. 1248.

Löst man äquivalente Mengen μ -Nitranilin und Chlorpikryl in kochendem absolutem Alkohol, so bildet sich beim Zusammenbringen der Lösungen ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Reinigen bei 205° schmilzt:

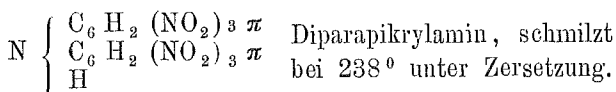
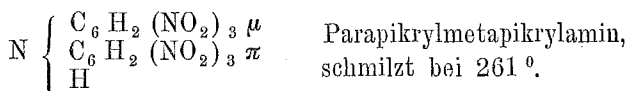


Parapikrylmetanitranilin.

Parapikrylparanitranilin wird aus Chlorpikryl und



Diese beiden Tetranitrodiphenylamine nehmen beim Behandeln mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure noch zwei Nitrogruppen auf und verwandeln sich in Hexanitrodiphenylamine, welchen von Austen folgende Formeln gegeben werden.



Keiner der aufgezählten Nitrokörper ist durch directes Nitriren des Diphenylamins erhalten worden. Es ist mir nun gelungen, wenigstens einen und zwar den zuletzt erwähnten durch einfaches Nitriren des Diphenylamins herzustellen.

Da dieses Hexanitrodiphenylamin zunächst aus dem Methyl-diphenylamin erhalten worden ist, und die spätere

Darstellung aus dem Diphenylamin eine Consequenz dieser Operation war, so sei unmittelbar die erstere Darstellungsweise erwähnt.

Mischt man Methyldiphenylamin mit Salpetersäure und erwärmt das Gemisch, so tritt plötzlich eine äusserst lebhaft Reaction ein; Ströme von Salpetriger Säure entweichen und wenn die Reaction durch Erwärmen so lange unterstützt wird, bis keine rothen Dämpfe mehr gebildet werden, so erhält man neben der Salpetersäurelösung eine gelbe, krümelige Masse. Zweckmässig verfährt man in der Weise, dass man das Methyldiphenylamin zunächst etwa mit seinem 2—3fachen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die erste stürmische Reaction vorüber ist und durch dieselbe die vorhandene Salpetersäure so verdünnt geworden, dass auch bei weiterem Erhitzen keine intensivere Einwirkung mehr stattfindet, giesst man die wässerige Flüssigkeit (welche wenig vom wesentlichen Körper gelöst enthält, wie weiter unten gezeigt wird) weg und versetzt den Rückstand mit frischer Salpetersäure und zwar wendet man jetzt am besten rauchende an. Man erwärmt wieder auf dem Wasserbad bis jede Einwirkung aufhört, giesst die wässerige Lösung ab, erneuert sie durch frische Salpetersäure und fährt so fort bis nach einem neuen Aufguss von Säure keine merkbare Reaction mehr eintritt.

Die Salpetersäurelösung enthält neben wenig Pikrinsäure etwas harzige Substanzen, welche letzteren beiden Körper auch der gelben, krümeligen Masse in geringer Quantität beigemischt sind. Man kann dieselben durch Auskochen mit Wasser entfernen und dadurch vom

Hauptproducte, das selbst in heissem Wasser beinahe unlöslich ist, trennen. Der gut gewaschene Rückstand kann aus Alkohol oder Eisessig, in welchen er löslich ist, krystallisirt erhalten werden. Er ist auch in geringer Menge in heisser concentrirter Salpetersäure löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schönen, grossen, gut ausgebildeten Krystallen.

Es hat sich bei dieser Reaction gebildet:

Hexanitrodiphenylamin.

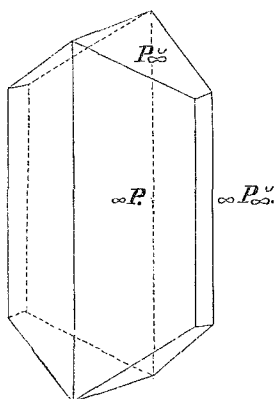
Dieser Nitrokörper ist, wie erwähnt, in Wasser beinahe unlöslich, ebenso in Aether, wenig löslich in einem Gemisch von Alkohol und Wasser, etwas mehr in reinem Alkohol. Das beste Lösungsmittel ist Eisessig. Aus heiss gesättigten Lösungen krystallisirt er in durchsichtigen hellgelben Prismen; er schmilzt bei 238° ¹⁾ unter Zersetzung.

Bei vorsichtigem langsamem Erhitzen sublimirt er in gelben Nadelchen, bei raschem Erhitzen findet lebhaftere Verpuffung statt.

Unter günstigen Bedingungen können aus einer Salpetersäurelösung grosse, wohl ausgebildete Krystalle erhalten werden. Herr Dr. Ambühl hatte die Güte solche krystallographisch zu untersuchen und macht mir darüber folgende Mittheilungen:

»Das Hexanitrodiphenylamin

¹⁾ Irrthümlicher Weise ist der Schmelzpunkt dieser Verbindung in einer vorläufigen Notiz in den Berliner Berichten 1874, pag 1400 zu 233° — 234° angegeben.



bildet topasgelbe, glasglänzende, vollkommen ausgebildete Krystalle, welche dem orthorhombischen System angehören. Sämmtliche Individuen zeigen die Combination des Prismas ∞P mit dem Brachydoma $\infty P \infty$ und dem Brachypinakoid $\infty P \infty$; sie sind aber nach zwei verschiedenen Typen ausgebildet, die meisten kurz und dick, einzelne in der Richtung der Hauptaxe stark verlängert.

Gemessen wurde:

$$\infty P = 117^{\circ} 12'$$

$$P \infty = 102^{\circ} 20'$$

$$\infty P : P \infty = 112^{\circ} 36'$$

Berechnet

$$112^{\circ} 47'$$

Hieraus berechnet sich das Axenverhältniss:

Hauptaxe a, Macrodiagonale b, Brachydiagonale c;

$$a : b : c = 1 : 0,955 : 0,567.$$

Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar in der Richtung senkrecht zur Hauptaxe.«

Behandelt man diesen Körper mit Barythydrat, so erhält man eine intensiv roth gefärbte Lösung, aus welcher beim Erkalten das Barytsalz in schön roth gefärbten Rhomboëdern krystallisirt.

Ebenso existirt ein gut krystallisirtes Ammoniaksalz.

Sowohl die freie Säure als die Salze sind sehr explosiv.

Vergleicht man die Eigenschaften dieses Nitrokörpers mit denjenigen, welche Austen ¹⁾ in der bereits citirten

¹⁾ Berl. Ber. 7. pag. 1250.

Abhandlung von seinem Diparapicrylamin angibt, so springt die Aehnlichkeit der genannten Körper sofort in die Augen, ja es ist dieselbe so auffallend, die Eigenschaften stimmen so genau überein, dass man diese Körper sofort als identisch betrachten möchte, wenn nicht in unserem Fall Methyl-diphenylamin das Ausgangsproduct gewesen wäre, und wir somit zunächst wenigstens genöthigt sind, den fraglichen Körper als Methyl-diphenylamin-derivat zu betrachten.

Es handelt sich somit um die Frage, ob möglicherweise die Methyl-Gruppe bei der Reaction von Salpetersäure auf Methyl-diphenylamin eliminirt worden ist. Hierüber könnten ganz genaue Analysen Aufschluss geben, allein es braucht keiner Zahlen um sofort einzusehen, wie wenig die procentische Zusammensetzung in diesem Falle varirt, ob CH_3 oder dafür H in Rechnung zu bringen ist.

Es wurde daher versucht, die äusserst wahrscheinliche Thatsache: Elimination der CH_3 -Gruppe bei der fraglichen Reaction experimentell zu beweisen und es war dies auf höchst einfache und naheliegende Weise auszuführen.

Man kann nämlich mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass dieses Nitroproduct, sofern es CH_3 nicht enthält, also ein Nitrodiphenylamin ist, nicht allein aus Methyl-diphenylamin, sondern ebenso gut aus Diphenylamin erhalten werden kann.

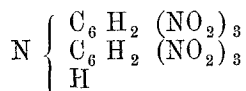
Unterwirft man somit Diphenylamin der Einwirkung von Salpetersäure wie es oben für Methyl-diphenylamin beschrieben ist und man gelangt zu demselben Resultate, so darf mit Sicherheit angenommen werden, dass bei der erstern Reaction die CH_3 -Gruppe eliminirt resp. durch H ersetzt worden ist.

Im angedeuteten Sinne wurden auch Versuche unternommen. Beim Behandeln des Diphenylamins mit Salpetersäure ergaben sich nun ganz dieselben Resultate, wie sie bereits aus der frühern Reaction bei Anwendung von Methyl-diphenylamin bekannt sind.

Der erhaltene Nitrokörper zeigt genau dieselben Eigenschaften wie der frühere, er bildet Salze; die dargestellten Baryt- und Ammoniak-salze stimmen mit den oben beschriebenen in ihren Eigenschaften genau überein.

Analysen, welche sowohl vom Nitrokörper als auch von den Salzen ausgeführt wurden, lassen über die Zusammensetzung der Körper keinen Zweifel mehr.

Dem Nitrokörper kommt die Formel zu:



Analysen.

- I. 0.3832 g. der gereinigten Substanz ergaben:
 0.0590 g. H_2O
 0.4680 g. CO_2
- II. 0.3435 g. Substanz ergaben:
 0.4219 g. CO_2
 0.0559 g. H_2O
- III. 0.5445 g. Substanz ergaben:
 115 cbcm. N bei 21°C und 722 mm.
- IV. 0.2868 g. Substanz ergaben:
 58.5 cbcm. N bei 21° und 721.5 mm.

Für die Formel $\text{NC}_{12}\text{H}_5(\text{NO}_2)_6$

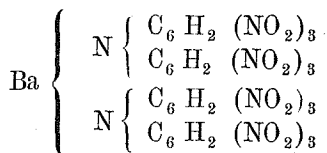
berechnet:		gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	32.80	33.28	33.49	—	—
H	1.13	1.70	1.81	—	—
N	22.32	—	—	22.13	22.67

S a l z e.

Wie bereits erwähnt spielt das Hexanitrodiphenylamin die Rolle einer Säure, es zersetzt Carbonate und liefert die entsprechenden Salze. Somit hat bei der Reaction des Diphenylamins und Salpetersäure eine ähnliche Aenderung stattgefunden, wie sie beinah ohne Ausnahme zu konstatiren ist. Aus einem neutralen resp. schwach basischen Körper ist durch Eintritt von NO_2 -Gruppen ein Körper mit sauren Eigenschaften entstanden. Analogien finden sich sehr manigfaltig vor, man darf nur an die Nitrophenole, Nitraniline etc. erinnern. Im einen Fall entstehen aus einem Körper, der ganz schwach saure Eigenschaften besitzt, starke Säuren, im andern Fall werden die stark basischen Eigenschaften durch Eintritt von NO_2 -Gruppen total abgestumpft.

Die untersuchten Salze sind folgende:

Bariumdihexanitrodiphenylamin



Die Darstellung dieses Körpers ist bereits oben angedeutet. Ist löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe. Aus den Lösungen wird durch Zusatz einer Mi-

neralsäure das ursprüngliche Hexanitrodiphenylamin wieder ausgefällt. Krystallisirt in schön rubinroth gefärbten Rhomboëdern.

A n a l y s e n.

I. 0.5000g. Substanz lieferten:

0.1118g. Ba SO₄

II. 0.5875g. Substanz lieferten:

0.1318g. Ba SO₄

Die Formel Ba N₂ C₂₄ H₈ (NO₂)₁₂

verlangt:

gefunden:

		I.	II.
Ba	13.52 %	13.14 %	13.21 %

A m m o n i u m h e x a n i t r o d i p h e n y l a m i n

wird erhalten, wenn man kaustisches Ammoniak und Hexanitrodiphenylamin zusammen kocht. Es entsteht sofort eine tiefrothe Lösung, welche beim Eindampfen das Ammoniaksalz in rothen Blättchen oder Nadeln absetzt. Aus seinen Lösungen wird der Nitrokörper durch Mineralsäuren unverändert abgeschieden. (Ueber seine Zusammensetzung s. w. u.)

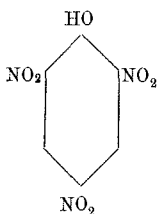
Nach dem Gesagten darf das Hexanitrodiphenylamin und dessen Barytsalz als mit den von Austen unter dem Namen Diparapicrylamin und Bariumdiparapicrylamin aufgeführten Körpern als identisch erklärt werden.

Damit ist auch die Constitution dieser Körper aufgeklärt, sofern die Angaben von Austen die richtigen sind. Austen hat sein sogenanntes Diparapicrylamin dargestellt durch Nitriren des Parapicrylparanitranilins. Er nimmt nun an, dass die zwei NO₂ - Gruppen, welche dem Körper

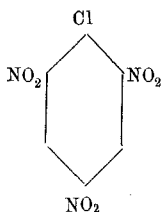
noch einverleibt werden, zur bereits vorhandenen in die Stellung 2,4 treten, dass wir somit den Complex der Picrylgruppe erhalten.

Geht man auf diese Annahme, welche ziemlich viel Wahrscheinlichkeit besitzt, jedoch nicht bewiesen ist, ein, so kommt diesen Körpern nachfolgende Constitution zu:

Die Pikrinsäure¹⁾ hat die Nitrogruppen in der 2,4,6 Stellung, sie hat also die Formel:

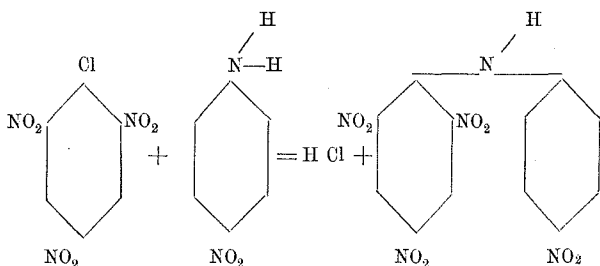


oder das Picrylchlorid:

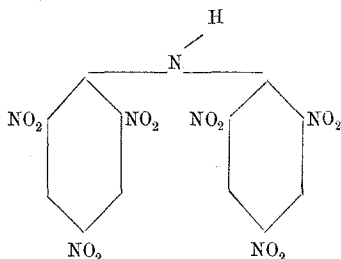


Es bildet sich nun durch Einwirkung der letztern auf Paranitranilin:

¹⁾ Petersen, Berl. Ber. 6. pag. 368, 7. pag. 58.



Austen setzt voraus, dass bei nun folgendem Nitriren des erhaltenen Parapicrylparanitranilins die noch eintretenden 2 NO_2 -Gruppen folgende Stellung einnehmen:



Beweise für die Richtigkeit dieser Formel konnten bis jetzt, wie schon erwähnt, noch nicht gebracht werden. Sollte sich der Körper glatt in Pikrinsäure und Ammoniak spalten lassen, so wäre dies eine Reaction, welche für die genannte Formel sprechen würde. Ebenso wäre die Wahrscheinlichkeit obiger Annahme gross, sofern das Paranitranilin beim Behandeln mit Salpetersäure Pikrinsäure lieferte; allein die Resistenzfähigkeit des π Nitranilins gegen Salpetersäure ist ziemlich gross, so dass es

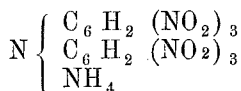
selbst von concentrirter Säure ohne merkliche Veränderung gelöst wird und eine Umwandlung im obigen Sinne bis jetzt noch nicht beobachtet wurde. Immerhin könnte auch letztere Reaction, sofern sie wirklich auszuführen wäre, nicht als Beweis für die aufgestellte Formel gelten, denn selbstverständlich kann sich Substitution im Kern des freien Nitranilins anders gestalten als dies im Kern, der mit andern Atomcomplexen verbunden ist, der Fall sein kann. Es erscheint somit die Auffassung des Körpers als Diparapicrylamin einstweilen als ungerechtfertigt.

Versuche, die angestellt wurden, um eine allfällige Spaltung des Körpers in Pikrinsäure und Ammoniak zu erzielen, führten zu negativen Resultaten.

Die Spaltung könnte ausgeführt werden durch ein Alkali oder eine Säure. Hexanitrodiphenylamin wurde mit NaOH unter Druck erhitzt; es findet Zersetzung statt, die Reactionsmasse hat eine gelbbraune Farbe und eine dickliche Consistenz angenommen. Auf Zusatz einer Mineralsäure scheidet sich das Zersetzungsproduct in braunen Flocken ab, die sich in Alkohol lösen. Beim Verdunsten des Alkohols blieb eine schmierige Masse zurück, welche keine Spur Pikrinsäure enthielt.

Statt NaOH, welches jedenfalls eine tiefer eingreifende Wirkung ausübt, wurde Salzsäure angewandt. In diesem Falle war eine Veränderung des Hexanitrodiphenylamins nicht zu konstatiren.

Versuche, das Ammoniak aus dem Ammoniaksalz, welchem sehr wahrscheinlich die Formel



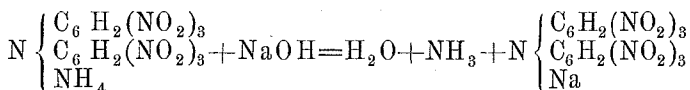
zukommt, auszutreiben und zu bestimmen, sind stets misslungen.

Es wurde zunächst eine abgewogene Menge des Ammoniaksalzes mit NaOH zersetzt und das entweichende Ammoniak in Normalsäure aufgefangen, wobei ein Gehalt von

$$4.09 \% \text{ NH}_3$$

resultirte.

Die Reaction des NaOH auf das betreffende Salz sollte im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

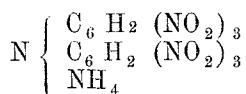


Die zurückbleibende Lösung sollte somit das Natronsalz enthalten. Es scheint jedoch, dass je nach der Länge der Einwirkung eine tiefer eingreifende Reaction vor sich geht. Ein Beleg für letztere Annahme ist, dass die Lösung auf Zusatz einer Mineralsäure braune, schmierige Flocken ausscheidet und nicht Hexanitrodiphenylamin, was doch jedenfalls der Fall sein soll, wenn die Reaction nach der gegebenen Gleichung verlief, wenn also das Natriumsalz gebildet würde.

Die Einwirkung des Natriumhydrats zu umgehen, wurde an dessen Stelle Calciumhydrat und Bariumhydrat angewandt, allein auch in diesem Falle scheint weitere Zersetzung einzutreten.

$$\text{Gefunden NH}_3 \quad 4.12 \% \quad 5.26 \%$$

für die Formel



berechnet: 3.72 % NH_3 .

Es wurde also stets eine zu grosse Quantität NH_3 erhalten; dies ist kaum in einer andern Zusammensetzung des Ammoniaksalzes zu suchen, als vielmehr in der tiefer eingreifenden Zersetzung desselben durch Einwirkung gewisser basischer Hydrate.

Es scheint dies allerdings sehr auffallend, namentlich dass Barythydrat zersetzend einwirken soll.

Während die beiden erstern Basen zum Voraus behufs Austreibung des Ammoniaks aus dem fraglichen Salz nicht sehr tauglich schienen (sie liefern, wenn Hexanitrodiphenylamin damit behandelt wird, keine krystallisirbaren Salze, sondern geben dickflüssige schmierige Massen, die jedenfalls nicht mehr alles Hexanitrodiphenylamin unverändert enthalten, sondern in denen ein Theil bereits zersetzt sein wird) so war doch mit ziemlicher Sicherheit zu hoffen, dass in dieser Hinsicht Barythydrat sich anders verhalten würde, weil aus dem Nitroproduct und BaO_2H_2 ein schön krystallisirtes Barytsalz zu erhalten ist.

Allein es lässt sich auch dieses erklären, wenn man in Betracht zieht, dass bei der Darstellung des Barytsalzes sich immer neben den gut ausgebildeten Krystallen des Salzes Schmierien bilden und dies namentlich, so lange ein Ueberschuss von BaO_2H_2 in der Lösung vorhanden ist.

Bedenkt man nun, dass bei der Ammoniakbestimmung stets ein länger andauerndes Kochen mit einem Ueberschuss von Barythydrat stattfinden muss, so ist leicht einzusehen, dass nuter den gegebenen Umständen eine theil-

weise Zersetzung eintreten kann und damit die Resultate stets ungenau, immer zu hoch, ausfallen.

Versuche in anderer Weise, die Formel dieses Ammoniaksalzes festzustellen, wurden nicht unternommen.

Eine Eigenschaft, die bis jetzt nicht erwähnt wurde und die sowohl dem Hexanitrodiphenylamin als den beschriebenen Salzen zukommt, ist noch von Interesse. Diese Körper sind Farbstoffe; sowohl das Hexanitrodiphenylamin in Wasser suspendirt, als die Salze in wässriger oder alkoholischer Lösung färben Seide und Wolle direct prachtvoll orange (ungefähr wie das sogenannte Phosphin) und es wären diese Körper jedenfalls von practischer Wichtigkeit — namentlich auch im Hinblick auf die billige Darstellung, — wenn nicht eine weitere Eigenschaft der allgemeineren Anwendung dieser Körper entgegenstände.

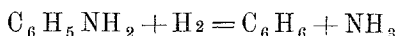
Die Körper üben auf die Epidermis einen starken Reiz aus, erzeugen Exantheme, die etwa denjenigen zu vergleichen sind, welche künstlich durch Einreiben von Crotonöl oder Brechweinsteinsalbe hervorgebracht werden. Eigenthümlicher Weise ist diese Wirkung nur individuell, d. h. bei manchen Individuen erzeugt eine äusserst verdünnte Lösung die genannten Erscheinungen, bei andern im Gegentheil vermögen selbst concentrirte Flüssigkeiten dieselben nicht hervorzubringen.

Einfluss reducirender Agentien auf Hexanitrodiphenylamin.

Trägt man in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure portionenweise Hexanitrodiphenylamin ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit; es zeigt sich bald eine äusserst lebhafte Reaction, die unter Umständen durch Kühlen gemässigt

werden muss. Die Flüssigkeit wird röthlichbraun, später schmutzig braunroth. Es scheiden sich braune schmierige Massen ab, und es bleibt ein Filtrat, in welchem das Reductionsproduct vermuthet wurde. Um dasselbe zu erhalten, wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung eingedampft, wobei Krystalle anschliessen, welche sich aber als Salmiak erwiesen.

Diese Reaction hat nichts Auffallendes, wenn man sich analoger Fälle erinnert. So haben Merz & Weith¹⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Kalium auf Anilin etwas Ammoniak gebildet wird, ebenso weiss man, dass bei der Fabrikation des Anilins aus Nitrobenzol sogar viel Benzol und Ammoniak entstehen kann:



Die braune schmierige Masse, welche neben dem Salmiak gebildet wird, löst sich in Alkohol, Eisessig etc., wird aber nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, wieder als brauner schmieriger Körper erhalten.

Versuche in anderer Richtung scheinen bessere Resultate zu geben. So wirkt schweflige Säure auf den Körper ein und bildet damit rothe Lösungen.

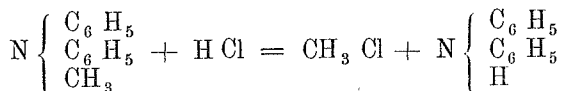
Ob hier einfache Reduction oder eine andere Veränderung vorliegt, ist noch nicht zu entscheiden, da diese Versuche erst in letzter Zeit vorgenommen worden sind und über grössere Quantitäten der gebildeten Producte nicht verfügt wird. Ich bin eben beschäftigt, die hierbei entstandenen Körper in grösserer Menge herzustellen und hoffe über den Vorgang bald Aufklärung zu erhalten.

¹⁾ Berl. Ber. 6. pag. 1514.

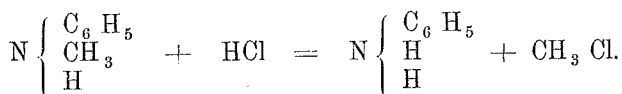
II. Einwirkung von Salzsäure auf Methyl- diphenylamin.

Methyldiphenylamin wurde mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 150° während einiger Stunden erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich ein Druck, der Inhalt war in eine blaue Flüssigkeit verwandelt, aus welcher sich bald Krystalle abschieden, die durch die Salpetersäurereaction sofort als salzsaures Diphenylamin zu erkennen waren. Die Krystalle wurden mit Wasser zersetzt, die an der Oberfläche sich abgeschiedene Masse gepresst und in Alkohol gelöst; beim Verdunsten blieben Krystalle, welche den charakteristischen Diphenylamingeruch zeigen und deren Schmelzpunkt bei 53° bis 54° liegt.

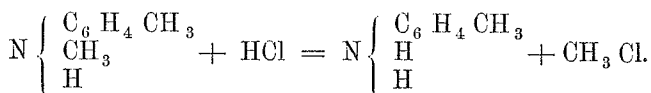
Die Einwirkung, welche somit hier statt hatte, verläuft in folgendem Sinne:



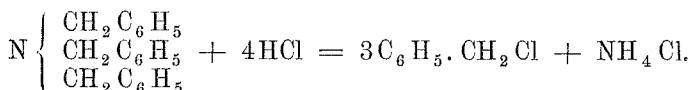
Aehnliche Reactionen hat Lauth¹⁾ bereits früher beobachtet; er hat nachgewiesen, dass Methylanilin und Methyltoluidin durch Salzsäure unter gewissen Bedingungen zersetzt werden; Anilin resp. Toluidin wird regenerirt, so dass folgende Gleichungen ein Bild dieser Zersetzungen liefert:



¹⁾ Compt. r. 76. pag. 1209.



Nachdem bereits Limpricht das Tribenzylamin unter dem Einfluss von Salzsäure in Di- und Monobenzylamin verwandelt hat, ist es Lauth gelungen, sämtliche $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -Gruppen durch Salzsäure vom Stickstoff abzuspalten:



Lauth hält diese Reaction für ganz allgemein und glaubt, dass durch Salzsäure alle Alkoholradicale der Fettreihe, die in substituirten Ammoniaken sich vorfinden, eliminirt werden können, sogar wenn sie, wie bei $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, noch andere, aromatische Radicale, in die Verbindung hineinziehen.

Die obige Zersetzung des Methyldiphenylamins liefert somit einen weitem Beitrag zur Verallgemeinerung der von Lauth angegebenen Reaction.

III. Einwirkung von Brom auf Diphenylamin und Methyldiphenylamin.

1. Brom und Methyldiphenylamin.

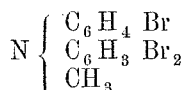
Trägt man in eine Eisessiglösung von Methyldiphenylamin Brom ein, so erwärmt sich das Gemisch von selbst ziemlich bedeutend, es entweicht Bromwasserstoff und nachdem man eine gewisse Quantität Brom eingetragen hat, erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und von der Mutterlauge durch Pressen befreit.

Wird die Krystallmasse mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, so erhält man 3 Producte, die sehr leicht durch verschiedene Löslichkeits-Verhältnisse zu trennen sind.

Ein Theil löst sich in kochendem Alkohol ziemlich leicht; ein zweiter Theil braucht bedeutend mehr Alkohol zur Lösung und der dritte Theil ist selbst in ziemlich viel Alkohol nur wenig löslich.

Durch diese Behandlung sind drei verschiedene Verbindungen zu erhalten.

Tribrommethyldiphenylamin.



Diese Verbindung ist im ersten alkoholischen Auszug enthalten und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen Nadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie rein erhalten.

Schmilzt bei 98°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

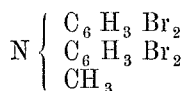
Analysen:

- I. 0.2995 g. reiner Substanz lieferten:
0.4045 g. Ag Br.
- II. 0.3600 g. Substanz lieferten:
0.4885 g. Ag Br.

Die Formel $\text{NC}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_3$

	verlangt:	gefunden:	
		I.	II.
Brom	57.14 %	57.46 %	57.72

Tetrabrommethyldiphenylamin.



Die nach einmaligem Behandeln mit Alkohol zurückbleibende Masse wird wiederholt mit mehr Alkohol ausgekocht. Aus den alkoholischen Auszügen krystallisiren beim Erkalten farblose Nadeln oder Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol, oder besser Benzol rein erhalten werden.

Diese Verbindung schmilzt bei 129° , ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

Analysen.

- I. 0.2350 g. Substanz ergaben:
0.3545 g. AgBr.
II. 0.3125 g. Substanz ergaben:
0.4735 g. AgBr.

Die Formel $\text{NC}_{13}\text{H}_9\text{Br}_4$

	verlangt:	gefunden:	
		I.	II.
Brom	64.12 %	64.17 %	64.47 %

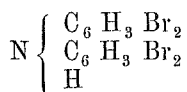
Nachdem obige beiden Verbindungen der Reaktionsmasse mit Alkohol entzogen worden sind, bleibt noch ein Rückstand, der sich in heissem Benzol ziemlich leicht löst und beim Erkalten der Lösung in durchsichtigen, farblosen Nadeln krystallisirt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol wird er rein erhalten. Schmilzt bei 182° , ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

— Ohne jetzt auf nähere Gründe einzutreten, sei der Körper als Tetrabromdiphenylamin bezeichnet.

2. Brom und Diphenylamin.

Hofmann ¹⁾ erhielt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin mit Brom einen gelblichen Niederschlag, der sich in heissem Alkohol ziemlich leicht löst und daraus in schönen Nadeln krystallisirt. Er gibt ihm die Formel:



Tetrabromdiphenylamin.

Durch Wiederholung des genannten Versuchs wurde ein Körper erhalten, welcher die von Hofmann aufgestellte Formel besitzt.

Das Tetrabromdiphenylamin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Nadeln oder Prismen, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, selbst in heissem Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol. Schmilzt bei 182 °.

Analysen.

0.2130 g. Substanz lieferten:

0.3320 g. Ag Br

Die Formel $\text{NC}_{12} \text{H}_7 \text{Br}_4$

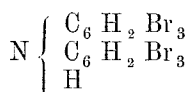
	verlangt:	gefunden:
Brom	65.97 %	66.32 %.

Obgleich Hofmann keine näheren Angaben über den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132 pag. 160.

Schmelzpunkt etc. seines Körpers gibt und daher ein Vergleich mit den Eigenschaften des letztern nicht vorzunehmen ist, so bleibt doch ausser allem Zweifel, dass die beiden Körper identisch sind.

Hexabromdiphenylamin.



Bei einem Versuche Diphenylamin in Eisessig gelöst mit Brom zu behandeln, wurde neben dem bereits beschriebenen Tetrabromdiphenylamin in grösserer Menge ein Körper erhalten, der einen höhern Schmelzpunkt besitzt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde er rein erhalten.

Schmilzt bei 218 °; ist in Wasser unlöslich, beinahe unlöslich in Alkohl, löslich in Benzol, aus welchem Lösungsmittel er leicht in farblosen Prismen krystallisirt zu erhalten ist.

Analysen.

- I. 0.2685 g. Substanz ergaben:
0.4750 g. Ag Br.
II. 0.3140 g. Substanz gaben:
0.5517 g. Ag Br.

Die Formel $\text{NC}_{12} \text{H}_5 \text{Br}_6$

verlangt:

gefunden:

I. II.

Brom 74.65 % 75.27 % 74.74 %.

Es ist noch eines Körpers zu gedenken, der beim Bromiren des Methyldiphenylamins entstanden ist und dort einfach als Tetrabromdiphenylamin (pag. 290) aufgeführt

wurde. Zu dieser Bezeichnung berechtigen nicht nur seine Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt (182°), sondern auch die Analysen ergaben, dass er mit dem Tetrabromdiphenylamin (aus Diphenylamin und Brom dargestellt) identisch ist.

Analysen.

- I. 0.3160 g. Substanz ergaben:
0.4861 g. Ag Br.
II. 0.2510 g. Substanz ergaben:
0.3871 g. Ag Br.

Die Formel $\text{NC}_{12}\text{H}_7\text{Br}_4$

	verlangt:	gefunden:	
		I.	II.
Brom	65.97 %	65.44 %	65.61 %

Ist die Identität der beiden Verbindungen nachgewiesen, so geht daraus unmittelbar hervor, dass Brom auf Methyldiphenylamin zuerst substituierend und hernach in der Weise einwirkt, dass die CH_3 -Gruppe eliminirt wird.

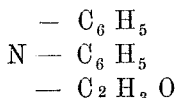
Obgleich nach dem Gesagten die Natur der betreffenden Verbindung aufgeklärt ist, begnügte ich mich doch nicht damit, sondern suchte noch nach anderweitigen Thatsachen, um die Identität der Körper ausser allen Zweifel zu stellen.

Verhalten der Bromverbindungen gegen Acetylchlorid.

Merz & Weith¹⁾ haben gezeigt, dass das Wasserstoff-

¹⁾ Berl. Ber. 6, 1511.

atom, welches im Diphenylamin direct an den Stickstoff gebunden ist, durch die Acetyl-Gruppe ersetzt werden kann; sie erhielten eine gut characterisirte Verbindung von der Zusammensetzung



Wie voraus zu sehen, ist eine analoge Verbindung aus dem Methyldiphenylamin nicht erhältlich. Methyldiphenylamin und Chloracetyl reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, ebenso nicht beim Erwärmen; bringt man das Gemisch in zugeschmolzene Röhren und erhitzt es, so erhält man gefärbte, dickliche Lösungen, der grösste Theil Methyldiphenylamin findet sich noch unzersetzt vor, ein anderer ist farbstoffbildend zer setzt worden.

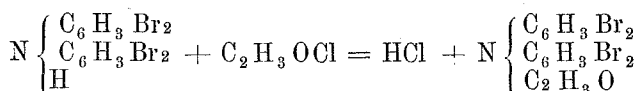
Wie Diphenylamin und Methyldiphenylamin sich verschieden gegen Chloracetyl verhalten, so ist auch anzunehmen, dass die entsprechenden Bromverbindungen ein abweichendes Resultat ergeben würden.

Die genannten Verbindungen wurden demnach mit Chloracetyl behandelt, weder in Benzol- noch in Eisessiglösung fand bei gewöhnlichem Drucke Einwirkung statt; es krystallisirten die Verbindungen wieder unverändert aus.

Erhitzt man aber die Bromverbindungen in Eisessig gelöst, mit Chloracetyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° — 110° während einiger Stunden, so findet man beim Oeffnen der Röhren einen geringen Druck vor, die Lösung ist farblos geblieben und hat Krystalle abgesetzt, welche verschieden von der ursprünglichen Verbindung sind. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und

zeigten nun und zwar in beiden Fällen einen Schmelzpunkt von 157° – 158° . Es ist also ohne Zweifel die Acetylverbindung entstanden, die dem von den Herren Weith und Merz beschriebenen Acetyldiphenylamin analog zusammengesetzt sein muss.

Folgende Reaction ist vor sich gegangen:



Tetrabromdiphenyl-
amin.

Acetyltetrabrom-
diphenylamin.

Das nämliche Product vom Schmelzpunkt 157° – 158° hat sich aus beiden Verbindungen gebildet, sowohl aus derjenigen die erhalten wurde aus Diphenylamin und Brom, als aus der andern, dargestellt aus Methyldiphenylamin und Brom.

Ziehen wir nun in Betracht, das verschiedene Verhalten des Diphenylamins und Methyldiphenylamins gegen Acetylchlorid und auf der andern Seite die gleiche glatte Reaction bei den Bromverbindungen und Acetylchlorid, so folgt daraus, dass diejenige Gruppe (CH_3), welche im Methyldiphenylamin den Eintritt von $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ verhindert, bei der vom Methyldiphenylamin derivirenden Bromverbindung (f. 182°) nicht mehr vorhanden sein kann. Mit andern Worten es sind die in Frage stehenden Bromverbindungen (beide bei 182° schmelzend) gleich zusammengesetzt, sie sind Diphenylaminderivate.

Es wäre nun möglich, da die Elimination der Methylgruppe durch Brom in einem Falle konstatiert ist, dieselbe Reaction auch bei den andern Verbindungen eintritt,

welche wir bereits oben als Methyldiphenylaminderivate aufzählten.

Auch hier konnte die Einwirkung von Chloracetyl entscheiden. Es wurde das Tribrommethyldiphenylamin (f. 98 °) und das Tetrabrommethyldiphenylamin (f. 129 °) analog mit Chloracetyl behandelt. Der Röhreninhalt bot aber einen ganz anderen Anblick als dies bei den beiden vorhergehenden Verbindungen der Fall war; man erhält eine grüne Flüssigkeit, die keine Spur von Krystallen abgesetzt hat, beim Versetzen mit Wasser schlagen sich schmutzig blaugraue Flocken nieder, welche bald schmierig werden und aus denen keine Krystalle zu erhalten sind.

Also hier haben wir keine glatte Reaction, wie sie bei den vorigen Verbindungen zu bemerken war. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass die Acetyl-Gruppe nicht eintreten konnte; dass die Bedingung für deren Eintritt, d. h. Vorhandensein von H an der Stelle von CH_3 nicht gegeben war und wir somit mit Methyldiphenylamin- und nicht mit Diphenylamin-Verbindungen zu thun haben.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Bromverbindungen.

In vielen organischen Halogensubstitutionsproducten gelingt es das Halogen herauszunehmen und durch Wasserstoff zu ersetzen, eine Einwirkung, welche durch nascenten Wasserstoff häufig bewirkt wird.

Gelänge dies bei den vorliegenden Bromsubstitutionsderivaten, so wäre deren Zusammensetzung vollständig sicher festzustellen; wir müssten im einen Fall Diphenylamin, im andern Methyldiphenylamin erhalten.

Als Wasserstoff entwickelnde Substanz wurde Natriumamalgam gewählt.

Bevor jedoch die eigentlichen Versuche vorgenommen wurden, ward zunächst das Verhalten des Methyldiphenylamins selbst gegen Natriumamalgam geprüft.

Eine alkoholische Lösung von Methyldiphenylamin wurde mit Natriumamalgam am Rückflusskühler erwärmt. Trotz fortgesetzter Einwirkung war eine Veränderung des Methyldiphenylamins nicht zu konstatiren.

Nach diesem Versuche wurden die verschiedenen Bromverbindungen einer analogen Operation unterworfen. Es wurde die jeweils zu prüfende Bromverbindung mit Alkohol und Natriumamalgam versetzt und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt. Gewöhnlich zeigte sich bald (nach 1—2 Stunden), dass eine Reaction eingetreten, indem in der Flüssigkeit Brom nachzuweisen war. Um ein möglichst vollständiges Entbromen auszuführen, wurde die Einwirkung 6—8 Stunden (je nach der angewandten Menge der Verbindung noch etwas länger) fortgesetzt, die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, das Abgeschiedene in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung zur Verdunstung sich selbst überlassen. Dabei ergaben sich folgende Resultate.

Tribrommethyldiphenylamin vom Schmelzpunkt 98° hinterliess eine ölige Flüssigkeit, welche nicht krystallisirte und welche mit Salpetersäure die rothviolette Farbenreaction zeigte, wie sie vom Methyldiphenylamin beschrieben ist.

Das bei 129° schmelzende Tetrabrommethyldiphenylamin lieferte in ähnlicher Weise Methyldiphenylamin.

Tetrabromdiphenylamin (182° f.) aus Methyl-

diphenylamin dargestellt, gab nach dem Verdunsten des Alkohols eine krystallisirte Masse, welche durch Sublimation gereinigt und deren Schmelzpunkt nahe bei 54° lag. Die Krystalle zeigten mit Salzsäure und Salpetersäure versetzt die prachtvoll blaue Färbung, welche für das Diphenylamin characteristisch ist.

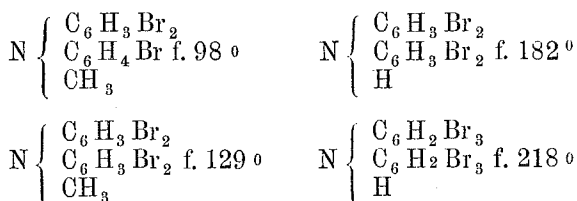
Das aus Diphenylamin erhaltene Tetrabromdiphenylamin (f. 182°) gab ganz dieselben Resultate, wie sie der vorigen Verbindung zukommen.

Hexabromdiphenylamin (f. 218°) lieferte Diphenylamin.

Auf diese Versuche hin, welche konstatiren, dass die Entbromung durch nascirenden Wasserstoff vollständig gelingt, darf mit Bestimmtheit geschlossen werden: überall wo Diphenylamin regenerirt wurde liegen Diphenylamin-derivate vor, wo aber Methyldiphenylamin entstanden ist, haben wir es mit Methyldiphenylaminderivaten zu thun.

Sehen wir somit von allen früheren Belegen ab, so können wir auf diese letzten Versuche hin mit aller Bestimmtheit die Zusammensetzung der beschriebenen Bromverbindungen festsetzen.

Wir haben 2 Methyldiphenylamin-derivate und 2 Diphenylamin-derivate:



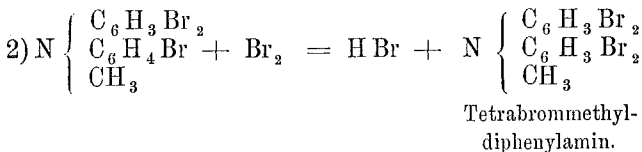
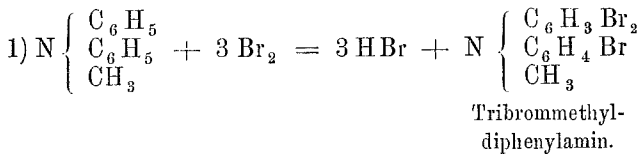
Ob die Vertheilung der Bromatome im Molecul bei obiger Darlegung die richtige ist, muss einstweilen da-

hin gestellt bleiben, Beweise dafür können kaum geliefert werden; immerhin erscheint aber eine symmetrische Gruppierung die wahrscheinlichste.

Vielleicht wäre die Möglichkeit vorhanden, dass bei den Methyldiphenylaminderivaten Brom auch in die CH_3 -Gruppe eingetreten wäre. In diesem Falle ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass dasselbe durch alkoholisches Kali wieder eliminirt werden könnte. Versuche in dieser Richtung ergaben nur negative Resultate. Weder durch Behandlung mit Kali, noch mit essigsaurem Natron konnte Brom aus der Verbindung abgespalten werden.

Nach dem Gesagten wäre somit die Einwirkung von Brom auf Methyldiphenylamin in folgender Weise zu interpretiren.

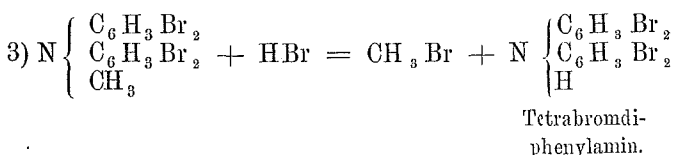
Zunächst findet einfache Substitution statt:



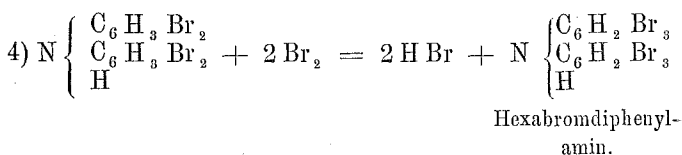
Weitere Einwirkung hat nun zur Folge, dass die CH_3 -Gruppe eliminirt wird.

Erinnert man sich an die Einwirkung von Salzsäure auf Methyldiphenylamin, so ist die Annahme eine sehr

wahrscheinliche, dass HBr auf die entstandene Verbindung in ähnlicher Weise wirkt:



Auf den jetzt gebildeten Körper kann Brom wieder Wasserstoff substituierend einwirken:



Die Reaction, welche durch Gleichung (3) ausgedrückt wird, war allerdings nicht zu realisiren. Weder Bromwasserstoff noch Chlorwasserstoff wirken im angedeuteten Sinne, wenigstens unter den bei meinen Versuchen gewählten Bedingungen. Es ist jedoch damit nicht ausgeschlossen, dass Bromwasserstoff unter denjenigen Umständen, welche bei der Reaction von Brom auf Methyl-diphenylamin geboten werden, doch der Gleichung entsprechend reagirt.

Auf andere Weise ist die Ueberführung der Methyl-diphenylaminbromüre in Diphenylaminbromüre leicht auszuführen.

Löst man dieselben nämlich in Eisessig und erwärmt unter Zugabe von Brom am Rückflusskühler, so geht die Einwirkung vor sich.

Je nach den Verhältnissen, unter denen man arbeitet, kann Tribrommethyldiphenylamin oder Tetra-

brommethyldiphenylamin sowohl in Tetrabromdiphenylamin als auch in Hexabromdiphenylamin übergeführt werden.

In welche Verbindung die CH_3 -Gruppe bei diesen Reactionen verwandelt wird, wurde nicht näher untersucht. Mit grosser Wahrscheinlichkeit entsteht sowohl Brommethyl als Bromoform. Die Bildung des letztern Körpers kann jedenfalls mit Bestimmtheit angenommen werden. (S. Einwirkung von Chlor auf Methyldiphenylamin.)

Einwirkung von Salpetersäure auf die Bromsubstitutionsproducte.

Tribrommethyldiphenylamin wurde mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt; nachdem die äusserst lebhafteste Reaction vorüber war, wurde die entstandene harzige Masse, auf welche gewöhnliche Salpetersäure nicht mehr reagirt, mit rauchender Säure behandelt. Aus der Salpetersäure schiessen Krystalle an, welche verschiedenes Aussehen besitzen und wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Verbindungen darstellen.

In der That lässt sich der Krystallmasse mit Alkohol ein Körper entziehen, welcher nach dem Verdunsten des Alkohols in gelben, krümeligen Massen zurückbleibt. Es konnte dieser Körper, welcher nur in geringerer Menge (vielleicht als intermediäres Product) entstanden war, nicht rein erhalten werden und wurde derselbe aus diesem Grunde auch nicht näher untersucht.

Die nach dem Waschen mit Alkohol bleibende Masse löst sich in heissem Eisessig und krystallisirt beim Erkalten in prachtvoll gelben, perlmutterglänzenden Blättchen,

aus verdünnten Lösungen beim langsamen Verdunsten in schönen rhomboedrischen Tafeln.

An der Luft färbt sich der Körper etwas schmutzig grünlich, eine Veränderung, welche jedenfalls auf Gehalt an Verunreinigungen beruht. Dass der Körper wirklich schwer rein zu erhalten ist, beweisen Schmelzpunktsbestimmungen. Aus verschiedenen Darstellungen wurden ganz gleich aussehende Krystalle erhalten, welche verschiedene Schmelzpunkte 235° , 240° , 242° zeigten. Durch Umkrystallisiren konnten die Schmelzpunkte jeweils nicht merklich geändert werden.

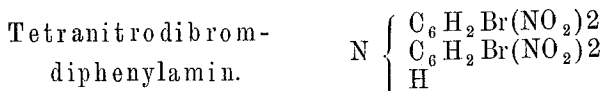
Analysen.

- I. 0.2052 g. Substanz ergaben:
0.1545 g. Ag Br.
- II. 0.2554 g. Substanz ergaben:
0.1890 g. Ag Br.
- III. 0.1978 g. Substanz ergaben:
25.5 ccm. N bei 11° C und 717 mm.

Die Formel $\text{NC}_{12}\text{H}_5\text{Br}_2(\text{NO}_2)_4$

	verlangt:	gefunden:		
		I.	II.	III.
Stickstoff	13.80 %	—	—	14.46
Brom	31.55 %	32.03 %	31.48 %	—

Der Körper ist somit:



Löst sich in heissem Eisessig, ist schwer löslich in Alkohol, selbst in kochendem, löst sich ebenfalls in Ammoniak und Natriumhydrat.

Beim Schmelzen zersetzt sich der Körper. Erhitzt man ihn auf einem Platinblech, so verbrennt er rasch.

Diese Verbindung ist nach dem Früheren als Diphenylaminderivat und nicht als Methyldiphenylaminverbindung anzusehen. Directe Beweise werden kaum nöthig sein, da sowohl die Einwirkung von Salpetersäure auf Methyldiphenylamin als auch die Einwirkung von Brom auf gebromtes Methyldiphenylamin — in beiden Fällen wird die Methylgruppe eliminirt — eine andere Annahme nicht wahrscheinlich machen.

In ähnlicher Weise wurden die übrigen Bromverbindungen mit Salpetersäure behandelt. Ob dabei die oben eingehender besprochene Verbindung ebenfalls entsteht, war nicht zu entscheiden. Soviel jedoch ist sicher, dass verschiedene Körper gebildet werden, dass aber deren Quantität in Bezug auf die Menge des Ausgangsmaterials eine verhältnissmässig sehr geringe ist. Wahrscheinlich findet bei der energischen und fortgesetzten Einwirkung der Salpetersäure theilweise eine vollständige Verbrennung statt.

Verhalten der Bromsubstitutionsproducte gegen Schwefelsäure.

Uebergiesst man eine der oben beschriebenen Bromverbindungen mit rauchender Schwefelsäure, so löst sie sich allmählig in der Kälte mit grünlicher Farbe. Durch

Erwärmen geht die Farbe der Lösung in dunkelgrün, blau, violett und schliesslich in schmutzig braunroth über. Schweflige Säure entweicht und es resultirt eine dickflüssige Masse, welche in Wasser gegossen einen braunen flockigen Niederschlag absetzt.

Die Lösung wurde vom Niederschlag getrennt, auf gewöhnliche Weise mit Kalkmilch behandelt, um eine allfällig vorhandene Sulfosäure zu fixiren, allein eine solche war nicht aufzufinden.

Es ist somit die Bromverbindung durch die Schwefelsäure in den braunen unlöslichen Rückstand übergeführt worden. Derselbe wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, es war aber mit keinem eine reine Verbindung auszuziehen.

Unterwirft man die braune Masse der Destillation, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff; nebenbei bildet sich ein weisses Sublimat (Nadeln), das aus Alkohol umkrystallisirt werden kann, allein dessen Zusammensetzung konnte bis jetzt, aus Mangel an Material noch nicht festgestellt werden.

Das Verhalten gegen Schwefelsäure, wie es oben beschrieben ist, zeigen, soweit die Beobachtungen reichen, sämtliche Bromsubstitutionsproducte (sowohl Diphenylamin- als Methyldiphenylaminderivate).

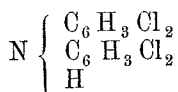
IV. Einwirkung von Chlor auf Diphenylamin und Methyldiphenylamin.

In eine Eisessiglösung von Diphenylamin wurde trocknes Chlorgas eingeleitet; unter Erwärmen wird dasselbe absorbirt, Salzsäure entweicht und die Lösung

nimmt eine dunkle, schmutzig grüne oder braune Farbe an. Bei einem gewissen Zeitpunkte beginnen sich Krystalle abzusetzen, welche ohne Zweifel ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen sind.

Behandelt man die von der Mutterlauge getrennte Krystallmasse mit Alkohol, so krystallisirt daraus als Hauptproduct:

Tetrachlordiphenylamin



Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird die Verbindung rein erhalten.

Farblose Prismen oder Nadeln, welche in Alkohol, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht löslich sind. Schmilzt bei $133^\circ - 134^\circ$.

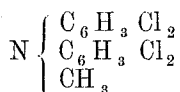
A n a l y s e n.

- I. 0.2062g. Substanz ergab:
0.3856g. AgCl.
- II. 0.2315g. Substanz ergab:
0.4405g. AgCl.

Die Formel $\text{NC}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_4$

	verlangt:	gefunden:	
		I.	II.
Chlor	46.25 %	46.31 %	47.04 %

Tetrachlormethyldiphenylamin.



In eine Eisessiglösung von Methyldiphenylamin wurde getrocknetes Chlorgas eingeleitet; unter starkem Erwärmen wird dasselbe absorhirt, und je nach der Concentration der Lösung, der Dauer der Einwirkung etc. bilden sich verschiedene Producte.

Beinah immer scheidet sich die Lösung in 2 Schichten, in eine ölige und eine wässrige leichtere. Der ölige Theil geht beim längeren Stehen in eine kleberige harzige Masse über, welche in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht löslich ist; beim Verdunsten der Lösungsmittel bleibt die ursprüngliche Masse als Schmiere wieder zurück.

Die leichtere wässrige Schicht, welche Essigsäure Salzsäure etc. enthält, hinterlässt beim Verdunsten ähnliche schmierige Producte, die gebildeten Körper besitzen einen intensiven, unangenehmen Geruch.

Behandelt man die harzigen Körper mit Alkohol in der Siedhitze, so erhält man eine Lösung, welche beim Verdunsten neben schmierigen Massen, Kryställchen absetzt. Durch wiederholtes Behandeln dieser mit Alkohol können sie von den Schmieren ziemlich vollständig getrennt werden und bilden dann farblose Prismen.

Schmilzt bei 96° — 97°, ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Essigsäure leicht löslich; besitzt einen unangenehmen Geruch, der wahrscheinlich von Spuren anhängender Unreinigkeiten herührt.

A n a l y s e n.

- I. 0.2947 g. Substanz ergaben :
 0.5255 g. AgCl.
 II. 0.2125 g. Substanz ergaben:
 0.3858 g. AgCl.

Die Formel $\text{NC}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_4$

	verlangt:	gefunden:	
		I.	II.
Cl	44.23 %	44.11 %	44.89 %

Versuche die Anwesenheit der Methyl-Gruppe in dieser Verbindung ähnlich nachzuweisen, wie es bei den entsprechenden Bromverbindungen geschah, lieferten negative Resultate.

Natriumamalgam wirkt auf die Verbindung nicht ein und es konnte kein Methyldiphenylamin regenerirt werden.

Ebenso wirkt Natriumamalgam auf Tetrachlordiphenylamin nicht ein.

Unterwirft man beide Chlorderivate der Einwirkung von Acetylchlorid mit denselben Bedingungen wie sie für die Bromsubstitutionsproducte näher beschrieben sind, so findet keine Reaction statt; die Verbindungen bleiben unverändert; das wieder abgeschiedene war im einen Falle Tetrachlordiphenylamin (zeigte den Schmelzpunkt 133°), im andern Falle Tetrachlormethyldiphenylamin (f. 96°).

Erhitzt man stärker, so ist eine Veränderung zu bemerken; der Röhreninhalt hat eine bräunliche Masse abgesetzt (in beiden Fällen), diese löst sich in Wasser mit brauner Farbe und bleibt beim Verdunsten des Wassers als dickliche, schmierige Masse zurück. Es scheint, dass eine Zersetzung in anderem Sinne vor sich gegangen ist.

Trotzdem ein directer Nachweis über Anwesenheit der Methyl-Gruppe nicht zu geben ist, wird ein Zweifel über das Vorhandensein derselben in der zuletzt beschriebenen Verbindung doch kaum erhoben werden.

Abgesehen von den Analysen, darf auch der Schmelzpunkt als beweisend aufgeführt werden. Bei den Bromverbindungen sehen wir, dass diejenigen, welche die CH_3 -Gruppe enthalten, bedeutend niedriger schmelzen, als die andern, wo H an die Stelle von CH_3 getreten ist.

Dasselbe wird bei den Chlorverbindungen ebenfalls vorausgesetzt werden dürfen. Bei den beschriebenen Chlorderivaten zeigt sich auch wirklich eine bedeutende Schmelzpunktdifferenz, die jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dass H in der einen Verbindung durch CH_3 in der andern ersetzt ist.

Der Vorgang, der bei der Einwirkung von Chlor auf Methyl-diphenylamin statt hat, wird wahrscheinlich die grösste Analogie mit der Bromreaction besitzen.

Das substituirte Methyl-diphenylamin wird von Chlor weiter zersetzt; es findet Elimination der Methylgruppe und hierauf weitere Substitution statt. Jedoch geht der Prozess nicht so glatt wie es bei der Bromreaction zu bemerken ist: so konnte z. B. nie Tetrachlordiphenylamin als nächstes Zersetzungsproduct des Tetrachlormethyl-diphenylamins durch Chlor constatirt werden, während bei den Bromverbindungen die Einwirkung in diesem Sinne äusserst leicht verfolgt werden kann.

Der Grund dieses abweichenden Verhaltens mag darin gesucht werden, dass, sobald einmal die CH_3 -Gruppe angegriffen wird, die Reaction sofort weiter geht und alsdann die schmierigen Producte (wahrscheinlich höher chlo-

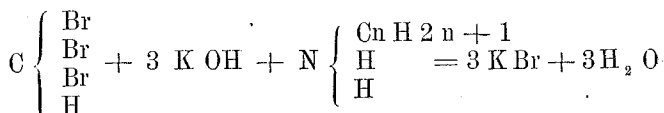
rirte Diphenylamine) als Folge einer intensiveren Einwirkung gebildet werden.

Dass bei diesem Prozess die Methylgruppe eliminirt wird, war hier ziemlich sicher mit der Pseudocyanürreaction nachzuweisen. Durch die Einwirkung von Chlor wird die CH_3 -Gruppe nämlich in Chloroform verwandelt; (eine andere Verbindung war nicht zu konstatiren, so wurde auf Chlormethyl gefahndet, allein ohne Erfolg); es geben daher geringe Spuren der Reactionsmasse mit Anilin und alkoholischer Kalilauge den intensiven Isocyanphenylgeruch.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Verhalten von

Bromoform und Jodoform

gegen alkoholisches Kali und einem primären Monamin geprüft. Es hat sich gezeigt, dass dieselben ganz analog dem Chloroform reagiren:



Einwirkung von Salpetersäure auf die Chlorverbindungen.

Da die Bromderivate durch Salpetersäure in Nitrobromsubstitutionsproducte übergehen, war zu erwarten, dass durch analoge Behandlung der Chlorverbindungen ähnliche Resultate erhalten würden. Der Versuch hat dies nicht bestätigt.

Es wurden nicht die reinen Chlorverbindungen, son-

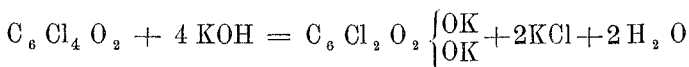
dern die schmierigen Massen, welche beim Chloriren des Methyl-diphenylamins sich bilden und welche wahrscheinlich aus höher chlorirten Diphenylaminen bestehen (S. pag. 54), der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen. Aus der Salpetersäurelösung scheiden sich Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol in goldgelben Blättchen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 280°; weit vor dem Schmelzen beginnt der Körper in gelben flimmern-den Blättchen zu sublimiren.

Wenn die entstandene Verbindung ihrem Ansehen nach auch eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Tetranitro-dibromdiphenylamin besitzt, so macht sein hoher Schmelzpunkt schon wahrscheinlich, dass er der erwähnten Brom-nitroverbindung nicht analog zusammengesetzt ist. Die qualitative Prüfung auf Stickstoff ergab negative Resultate so dass dieser Körper unmöglich ein Nitroderivat über-haupt kein Diphenylaminderivat mehr sein kann.

Eine eingehende Untersuchung zeigte, dass der Körper mit Tetrachlorchinon (Chloranil) identisch ist.

Behandelt man den fraglichen Körper mit Phosphor-pentachlorid, so erhält man wenig gefärbte Nadeln, welche durch ihre Eigenschaften, Schmelzpunkt etc. als Hexa-chlorbenzol¹⁾ leicht zu erkennen sind.

In verdünnter heisser Kalilauge löst sich das Pro-duct mit violettrother Farbe, beim Erkalten der Lösung schiessen purpurfarbene Nadeln — das Kalisalz der Chlor-anilsäure — an.



¹⁾ Jahresbericht 1867, pag. 651.

0.3435 g. des gereinigten Salzes ergaben:

0.1947 g. K_2SO_4

Die Formel $C_6Cl_2O_2 \left\{ \begin{array}{l} OK \\ OK \end{array} \right. + H_2O$

verlangt: gefunden:

K 25.79 % 25.44 %

Aus der Lösung des Salzes scheidet Schwefelsäure röthliche Blättchen ab, welche beim Trocknen mennigroth werden und sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. (Chloranilsäure.)

Chlorbestimmung.

0.1890 g. Substanz ergaben:

0.4438 g. AgCl.

Die Formel $C_6Cl_4O_2$

verlangt: gefunden:

Cl 57.72 % 58.09 %

Nach den erwähnten Reactionen und Analysen ist die Identität des gebildeten Körpers mit Tetrachlorchinon unzweifelhaft festgestellt.

Ob die reinen Chlorverbindungen ebenfalls in obigem Sinne zersetzt werden, bleibt dahingestellt, jedenfalls ist es nicht unwahrscheinlich.

Von Interesse erscheint die Reaction, weil dabei die Phenylgruppen vom Stickstoff losgetrennt worden sind; eine Einwirkung, welche weder beim Diphenylamin noch bei seinen Derivaten bis jetzt beobachtet worden ist.

