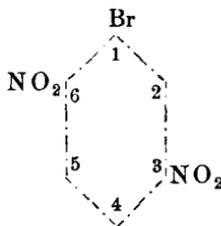
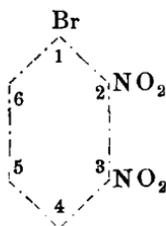


215. Th. Zincke und Fr. Sintenis: Ueber Dinitrobrombenzol und Phenylendiamin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 20. October.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Walker*) gezeigt, dass die beiden beim Nitriren des Brombenzols entstehenden Nitrobrombenzole bei weiterer Nitriren ein und dasselbe Dinitrobrombenzol von 72° Schmelzpunkt liefern. Aus diesen Thatsachen lässt sich, wenn man für die beiden Nitrobrombenzole in Betreff der Stellungen von einer bestimmten Voraussetzung ausgeht, ein Schluss auf die Stellung des Broms und der beiden Nitrogruppen in der Dinitroverbindung ziehen.

Nimmt man für das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol die Stellung 1. 2, für das andere bei $37 - 38^{\circ}$ schmelzende die Stellung 1. 3 an, wie es den meisten der jetzt bekannten Thatsachen zufolge geschieht, so sind für das Dinitrobrombenzol nur zwei Stellungen möglich. Dasselbe muss entweder der Stellung 1. 2. 3 oder der Stellung 1. 3. 6 entsprechen, wobei vorausgesetzt wird, dass 1. 2 = 1. 6 ist und dass das Brom den Platz 1 einnimmt.



Andere Fälle sind bei der gegebenen Voraussetzung nicht möglich.

Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Alternativen auf experimentellem Wege zu treffen, musste es genügen, das Dinitrobrombenzol auf ein Biderivat des Benzols zurückzuführen, über dessen Stellung man schon zu einer bestimmten Ansicht gekommen ist. Am nächsten lag es, das Dinitrobrombenzol durch Austausch des Broms gegen Wasserstoff in ein Dinitrobenzol überzuführen, oder es durch Reduction der beiden Nitrogruppen zu Amidogruppen und Ersetzen des Broms durch Wasserstoff in ein Phenylendiamin umzuwandeln. Dieser letztere Weg schien uns vor der Hand der interessanteste zu

*) Walker & Zincke d. Bericht V. 114.

sein; er musste auch einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Phenylendiamine, welche in der letzten Zeit wieder der Gegenstand von Discussionen geworden sind, liefern. Die Bildung des Griess'schen Phenylendiamins würde z. B. zu dem Schluss berechtigt haben, dass demselben nicht die Stellung 1.3 zukommen könne.

Die erwähnte Ueberführung des Dinitrobrombenzols in Phenylendiamin gelingt leichter, als man es a priori erwarten kann.

Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure werden nicht allein die beiden Nitrogruppen amidirt, es wird auch zugleich das Brom durch Wasserstoff ersetzt und man erhält beim Eindampfen der zinnhaltigen Lauge direct das Zinndoppelsalz eines Phenylendiamins und zwar des aus Dinitrobenzol dargestellten Paraphenylendiamins. Merkwürdigerweise haben wir bei verschiedenen Darstellungen immer ein Zinnchloriddoppelsalz erhalten, niemals ein Zinnchlorürsalz.

Das salzsaure Phenylendiamin-Zinnchlorid $C_6H_4(NH_2)_2, 2HCl + SnCl_4$ scheidet sich beim Eindampfen des Rohproduktes in kleinen Krystallen aus, die durch Auswaschen mit Salzsäure von der Mutterlauge befreit werden. Löst man die Krystallmasse in wenig Wasser, fügt concentrirte Salzsäure zu und lässt ruhig stehen, so scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, gelblichen, glänzenden Prismen ab. Es ist in Wasser löslicher wie das Zinnchlorürdoppelsalz. Aus dem Zinnsalz wurde zunächst das salzsaure Salz dargestellt und durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt.

Das salzsaure Paraphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2, 2HCl$ krystallisirte beim Verdunsten der wässrigen Lösung in compacten concentrisch gehäuften Krystallen, die Lösung färbt sich jedoch während des Verdunstens sehr dunkel; Salzsäure fällt das Salz in Gestalt feiner weisser Nadeln. Mit Zinnchlorür (Zinn- und Salzsäure) erwärmt, entsteht das bekannte Doppelsalz des Paraphenylendiamins, welches in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Platindoppelsalz bildet glänzende Nadeln.

Um die freie Base aus dem salzsauren Salz abzuscheiden, wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit der hinreichenden Menge kohlen-sauren Kalis versetzt und die klare Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten die Base in Gestalt eines dicken, braun gefärbten Syrups; sie wurde durch wiederholte Destillation gereinigt und besass alsdann alle Eigenschaften des Paraphenylendiamins. Sie blieb nach der Destillation lange flüssig und wurde an der Luft rasch braun; war sie aber einmal erstarrt, so wurde sie nach dem Schmelzen und selbst nach dem Destilliren wieder rasch fest. Der Schmelzpunkt lag bei $61 - 62^\circ$, der Siedepunkt bei $276 - 277^\circ$ (Thermometerkugel im Dampf: Barometerstand

nahezu normal), also nur einige Grade niedriger, wie ihn A. W. Hofmann gefunden.*)

Um jenen Irrthum in Betreff der Identität unseres Phenylendiamins mit dem aus Dinitrobenzol dargestellten auszuschließen, haben wir letzteres dargestellt und mit unserem Präparat verglichen. Die aus Dinitrobenzol dargestellte Base schmolz bei 63° und kochte bei 276° unter den oben angegebenen Bedingungen; in ihrem übrigen Verhalten stimmte sie ebenfalls genau mit der unsrigen überein.

Ein Zweifel an der Identität beider ist sonach nicht möglich, und man muss daher, wenn man dem Paraphenylendiamin resp. dem Dinitrobenzol die Stellung 1. 4 zuerkennt, für das bei 72° schmelzende Dinitrobrombenzol die Stellung 1. 3. 6 (Br an Platz 1) annehmen.

Gegen diese Schlussfolgerungen lässt sich, wenn man den Ausgangspunkt der Betrachtungen zugiebt, Nichts einwenden. Allerdings ist es fraglich, ob derselbe der Wahrheit entspricht, ob nicht doch in einem der Nitrobrombenzole die Stellung 1. 4 anzunehmen ist. Schon früher hat der Eine von uns (Zincke) darauf aufmerksam gemacht**), dass die Beziehungen des Bromnitrobenzols vom Schmelzpunkt 125° zum Bibrombenzol für das erstere die Stellung 1. 4 fordern, sobald für letzteres dieselbe Stellung angenommen wird. Denn will man jene Annahme nicht machen, so bleibt nur übrig zu sagen, dass bei dem Durchgang durch die Diazoverbindung eine Umlagerung von 1. 2 zu 1. 4 stattgefunden habe, eine Annahme, die wohl nicht ohne Weiteres gestattet sein dürfte***).

Lässt man es nun unentschieden, welche Stellung den beiden Nitrobrombenzolen zukommt, stellt sich also auf einen ganz allgemeinen Standpunkt, so kommen für die beiden Nitrobrombenzole die folgenden Combinationen in Betracht:

	Br.	NO ₂	und	Br.	NO ₂
1.	1	2	und	1	3
2..	1	2	und	1	4
3.	1	3	und	1	4.

Thatsache ist, dass bei weiterer Nitrirung nur ein einziges Dinitrobrombenzol erhalten wird, welches ein dem Dinitrobenzol ent-

*) Jahresb. f. 1861. 512.

**) Dies. Bericht. V. 114.

***) In vielen Fällen wird sich dieses experimentell entscheiden lassen und das Resultat würde dann allgemeinere Schlüsse erlauben. Das Paranitranilin giebt z. B. mit der Griess'schen Reaction ein bei 56° schmelzendes Bromnitrobenzol; lässt sich dieses wieder rückwärts in Paranitranilin verwandeln, so ist eine Umlagerung der Atome nicht anzunehmen. Hr. Hermes (S. J.) hat im hiesigen Laboratorium nach dieser Richtung hin Versuche angestellt, aber das erwähnte Bromnitrobenzol lässt sich nicht mit der Leichtigkeit in Nitranilin verwandeln, wie die beiden andern; die Versuche sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Th. Z.

sprechendes Phenylendiamin giebt. Dem Dinitrobrombenzol können seiner Entstehung nach aber nur die folgenden Stellungen zukommen:

Aus 1 kann entstehen: $\begin{matrix} \text{Br. NO}_2 & \text{NO}_2 & \text{NO}_2 \\ 1 & 2 & 3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} \text{Br. NO}_2 & \text{NO}_2 \\ 1 & 3 & 6; \end{matrix}$
 aus 2 nur $\begin{matrix} \text{Br. NO}_2 & \text{NO}_2 \\ 1 & 2 & 4 \end{matrix}$ und aus 3 nur $\begin{matrix} \text{Br. NO}_2 & \text{NO}_2 \\ 1 & 3 & 4. \end{matrix}$ Die beiden letzteren Modificationen können bei der Reduction kein Phenylendiamin von der Stellung 1. 4 liefern; sie sind daher ausgeschlossen, sobald man dem Dinitrobenzol, wie jetzt allgemein üblich, die Stellung 1. 4 giebt und damit fällt auch die Möglichkeit der Stellung 1. 4 für eins der Nitrobrombenzole fort.

Ganz unabhängig von allen Ortsbestimmungen ergabert unsere Versuche, dass die beiden Nitrogruppen im Dinitrobrombenzol den beiden Nitrogruppen des Dinitrobenzols entsprachen, mit andern Worten, dass der successive Eintritt der Nitrogruppen in das Brombenzol in derselben Weise erfolgt, wie der Eintritt in das Benzol selbst.

Für das Griess'sche Phenylendiamin ist in neuerer Zeit auf Grund von Versuchen von V. Meyer und Wurster*), sowie von Salkowsky**) die Stellung 1. 2 angenommen worden. Ist dieses thatsächlich der Fall, so wird die Complication noch grösser, denn dann bleibt für das α Nitrobrombenzol (Schmelzp. 125^0) nur die Stellung 1. 3 übrig, da es weder das Griess'sche, noch das Paraphenylendiamin liefert. V. Meyer und Wurster, welche die Griess'sche Base aus Nitrobrombenzol***) darstellten, sind von der Stellung 1. 4 für das Dibrombenzol und der Annahme, dass das der NO_2 -Gruppe zunächst stehende Brom gegen NH_2 ausgetauscht wird, ausgegangen, während Salkowsky, welcher von der Nitranissäure ausging für diese die Stellung 1. 4 und für die daraus darstellbare Amidobenzoësäure die Stellung 1. 3 (früher 1. 2) annimmt. Ob diese Annahmen auf sicherer Grundlage beruhen, können wir hier nicht entscheiden, jedenfalls müssen die vielen Widersprüche, welche noch zu lösen sind, einigermaassen zur Vorsicht mahnen. Uns scheint es wahrscheinlich, dass das Griess'sche Phenylendiamin dem Metanitrilanilin, also auch dem γ Nitrobrombenzol (37 — 38^0 Schmelzp.), für welches oben die Stellung 1. 3 angenommen wurde, entspricht, und wir sind im Begriff,

*) Dies. Bericht. V. 632.

**) Ibid. V. 722.

***) Ich will hier bemerken, dass ich mit Walker zusammen dieselben Versuche unternommen hatte, nach Meyers Publication aber fallen gelassen habe. Wir haben dann versucht, aus Dinitrobrombenzol durch Reduction mit Schwefelammonium ein Bromnitroamidobenzol zu erhalten, aber vergebens. Das Ammoniak scheint das Brom sehr rasch zu eliminiren und die Base sich leicht zu zersetzen.

diese Ansicht experimentell zu prüfen. Wir werden ferner das Dinotrobenzol in Dinitrobenzol überzuführen suchen und mit dem bekannten, mit welchem es unserer Voraussetzung nach identisch sein müsste, vergleichen.

216. William H. Doer: Ueber einige Abkömmlinge des Diphenylmethans.

(Mittheilungen aus dem chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 20. October.)

Das Diphenylmethan, welches als Material für die folgende Untersuchung diente, wurde nach Zincke's *) Methode durch Einwirkung von fein vertheiltem Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Benzol bei Siedehitze dargestellt. Es stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, nach Orangen riechende krystallinische Masse dar, welche bei 26° zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit schmilzt. Als hauptsächliches Nebenprodukt wurde ein noch nicht näher untersuchter farbloser Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen krystallisirte und bei 83° schmolz.

Dinitro-Diphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ wurde durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in kalter rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. = 1.5 erhalten. Die Säure erwärmt sich stark und es muss daher gut gekühlt werden. Nach vollendeter Reaction wurde in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Nitroprodukt in gelblichen Flocken ausschied, welche mit Alkohol ausgekocht und darauf aus heissem Benzol umkrystallisirt wurden. Das Dinitro-Diphenylmethan krystallisirt in langen spröden, irisirenden Nadeln, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aetherweingeist und Aether, leichtlöslich in heissem Benzol und Eisessig. Es schmilzt bei 183° und lässt sich nicht sublimiren.

Isodinitro-Diphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ entstand bei längerer Digestion von Diphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1.4 auf dem Wasserbade. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen strohgelben, blau reflectirenden Nadeln und schmilzt bei 172° C. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Tetranitro-Diphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung eines Gemisches von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Diphenylmethan. Die Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur so heftig, dass man stark kühlen muss, um eine tiefer

*) Diese Berichte 1872, 298.