

Wir sehen vorläufig davon ab, dass, wie wir Grund haben anzunehmen, isomerische Körper beim Nitriren entstanden sind; jedenfalls haben wir einen wohlkrystallisirenden gelben Körper von obiger Zusammensetzung isolirt, der bei 229° schmilzt.

	Theorie.	Versuch.
C	49.49	49.59
H	3.07	3.09

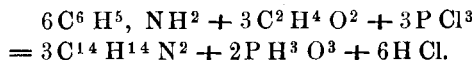
Beim Kochen dieses Körpers mit conc. Natronlauge tritt reichliche Ammoniak-Entwicklung ein, und aus der alkalischen Flüssigkeit kann man ein Bromnitronaphtol fällen. Dasselbe unterscheidet sich in seinem Aeusseren kaum vom Nitronaphtol. Es schmilzt bei 142°; einige Grade höher, bei 145°, tritt Zersetzung ein. Es bildet ebenso schön gefärbte Salze wie das Nitronaphtol, deren Beschreibung sowie die eines aus dem Nitronaphtol zu erhaltenden Bromsubstitutionsproductes später erfolgen mag.

158. Rud. Biedermann: Ueber Aethenyldiphenyldiamin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCH; vorgetragen vom Verf.)

Von der Annahme ausgehend, aus dem Aethenyldiphenyldiamin durch Wasserstoffanlagerung in einfacher Weise das noch nicht genau untersuchte Aethylidendiphenyldiamin darstellen zu können, habe ich mir jene von Hrn. A. W. Hofmann¹⁾ vor etwa zehn Jahren entdeckte Base bereitet.

Ich bin hierbei genau nach den mitgetheilten Angaben verfahren. Es werden 3 Gewth. Anilin mit 1 Gewth. Essigsäure vermischt und dazu nach und nach 2 Gewth. Phosphortrichlorid gesetzt.²⁾ Diese Gewichte entsprechen nahezu den von folgender Gleichung geforderten Mengen:



Die Masse wird dann einige Zeit auf einer Temperatur erhalten, bei der sie geschmolzen bleibt. Nach dem Erkalten wird die hellbraune Harzmasse mit siedendem Wasser ausgekocht. Man erhält eine Lösung des salzsauren Salzes, aus der mit Natronlauge die Base gefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte sich

¹⁾ A. W. Hofmann, Monatsb. d. Berl. Acad. 1865, 649.

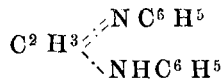
²⁾ Ich will nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit auf einen Druckfehler aufmerksam zu machen, der sich im Jahresbericht 1865, S. 414 findet. Es heisst dort 2 Gewth. Essigsäure statt 1 Gewth. Arbeitet man nach dieser Angabe, so erhält man fast nur Acetanilid.

diese in der Form kleiner farbloser Nadeln dar. Dies entspricht nicht genau der von Hrn. A. W. Hofmann gemachten Angabe, nach welcher sie Blättchen bildet. Den Schmelzpunkt fand ich bei 131—132°. In den Zeitschriften und Lehrbüchern findet sich — vermuthlich in Folge eines Druckfehlers — 137° angegeben. Die sonstigen angegebenen Eigenschaften, besonders die charakteristische, dass das salpetersaure Salz sich erst öllartig ausscheidet und dann krystallinisch erstarrt, konnte ich vollständig constatiren. Dass ich in der That mit Aethenyldiphenyldiamin zu thun hatte beweist das im Folgenden beschriebene chemische Verhalten des Körpers, sowie folgende Platinbestimmungen des von vier verschiedenen Darstellungen herrührenden Platindoppelsalzes $2(C^{14}H^{14}N^2HCl)PtCl^4$

Theorie.		Versuch.			
		1.	2.	3.	4.
Pt	23.67	24.00	23.55	23.53	23.62

Man vergl. auch die im heutigen Berichte befindliche Abhandlung des Hrn E. Lippmann.

Das Aethenyldiphenyldiamin ist offenbar aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Essigsäure in der Weise entstanden, dass ein Mol. Anilin 2 H, das andere H verliert, welche mit dem O und O H der Essigsäure $2H^2O$ bildend austreten. Danach kommt dem Aethenyldiphenyldiamin die Structurformel zu



Hiernach stand zu erwarten, dass durch Wasserstoffanlagerung die doppelte Bindung zu einer einfachen reducirt würde, um zu bilden: $C^2H^4 \begin{cases} HNC^6H^5 \\ HNC^6H^5 \end{cases}$, welcher Körper, da der C^2H^3 -Rest aus der Essigsäure stammt, Aethylidendiphenyldiamin sein müsste. Diese Erwartungen haben sich nicht erfüllt. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, mit Zink und Salzsäure, mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung tritt stets eine Reaction mit $2H^2O$ ein und die Base zerfällt in Essigsäure und 2 Mol. Anilin.

Ebensowenig addirt sich Brom. Es tritt Substitution ein, und zwar bildet sich Aethenyldiphenyldiamindibromid, ein Körper, der nur schwierig in breiten Blättern krystallisirt. Ich habe denselben nicht näher untersucht.

Die Base wird leicht durch rauchende Salpetersäure nitriert. Nach dem Füllen mit Wasser und Trocknen hat man ein fast weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver. Beim Erhitzen schmilzt es nicht, sondern zersetzt sich bei etwa 182°. Anscheinend ist es weder in Wasser, noch in Alkohol, noch in Aether, noch in Alkalien, noch in

Säuren löslich. Obgleich somit eine Reinigung durch Umkrystallisation ausgeschlossen war, führte ich doch eine Analyse aus, nach deren Ergebniss der Körper das salpetersaure Salz des Aethenyldinitrodiphenyldiamins $C^{14}H^{12}(NO^2)^2N^2, HNO^3$ zu sein scheint:

	Theorie.	Versuch.
C	46.28	46.86
H	3.60	3.96

Wird der Körper aber anhaltend mit Wasser gekocht, oder mit Wasser im geschlossenen Rohre längere Zeit erhitzt, oder mit Säuren gekocht, so geht er allmählig in Nitranilin über. Er spaltet sich zunächst in Nitranilin und Nitroacetanilid. Ich analysirte öfters solche durch hydrolytische Behandlung erhaltene Produkte, die bei der Verbrennung Zahlen ergaben, welche ebenso gut für die Formel des Nitranilins, als des Nitroacetanilids passten, deren Procentzahlen übrigens sehr nahe bei einander liegen. Der Schmelzpunkt dieser Produkte variirte stets. Als Endprodukt wird immer Nitranilin vom Schmelzpunkt 141^0 erhalten.

Bei der Reduction liefern sowohl die Gemische, als der ursprüngliche unlösliche Nitrokörper stets β -Phenylendiamin, das als solches durch die Analyse des schwer löslichen Sulfats, des ausserordentlich schön krystallisirenden salzsauren Salzes, sowie dadurch identificirt wurde, dass es bei Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein Chinon lieferte.

159. E. Lippmann: Ueber das Aethenyldiphenyldiamin.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Biedermann.)

Durch Einwirkung Wasser entziehender Reagentien, wie Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid, konnte man erwarten, dem Acetanilid ein Molecül Wasser entziehen und auf diese Weise eine mit dem Benzylcyanid isomere Base darstellen zu können. Hierauf bezügliche Versuche, welche mit Acetanilid ausgeführt wurden, führten nur zu negativen Resultaten, zur Verharzung u. s. w. Derselbe Zweck konnte nun durch Behandlung dieses Anilids mit fünffach Chlorphosphor erreicht werden, indem unter Bildung von Phosphoroxchlorid und Salzsäure ein solches Carbylamin gebildet werden konnte. Zu diesem Behufe wurden äquivalente Molecüle fünffach Chlorphosphor und Acetanilid in einem Kolben zusammengebracht. Der Kolbeninhalt erwärmt und verflüssigt sich nach kurzer Zeit, wobei Salzsäure entweicht. Hierauf wurde bei aufsteigendem Kühler erwärmt, wobei sich unter weiterer Salzsäureentwicklung die Masse zusehends bräunt. Da ein Theil des angewendeten Phosphorchlorids unverändert zurückbleibt, so wurden