

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.

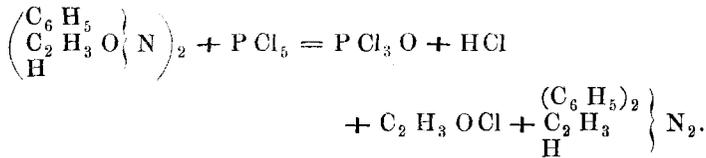
159. E. Lippmann: Ueber das Aethenyldiphenyldiamin.

(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

2 Molecüle Acetanilid mit 1 Molecül des betreffenden Chlorids gemengt, wobei sämtliches Chlorid aufgebraucht wird. Der feste Kolbeninhalt wurde hierauf in Wasser gegossen und die Lösung mit Ammon gefällt. Der Niederschlag ist anfangs durch ein mit grosser Zähigkeit anhaftendes Harz verunreinigt. Nur durch wiederholtes Lösen und fraktionirtes Fällen mit Ammon oder Kalihydrat gelingt es, die Base in krystallinischem Zustande zu erhalten, wobei sie in kleinen Nadelchen krystallisirt. Aus Alkohol erhält man grosse spiessige Nadeln, die sehr wenig in kochendem Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt dieser Base liegt zwischen 131—132° C.

Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen Tafeln, das salpetersaure bildet in der Wärme ein Oel, welches in der Kälte krystallinisch erstarrt. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid eine in kaltem Wasser schwer lösliche orangerothe Doppelverbindung, deren Platingehalt 23.3 pCt. und 23.4 pCt. Platin gefunden wurde. Der Platingehalt des von Hofmann dargestellten Platindoppelsalzes, des salzsauren Aethenyldiphenyldiamins $[(C_6 H_5)_2 \cdot C_2 H_3 \cdot H \{ N_2 \} Pt Cl_6 H_2]$ beträgt 23.6 pCt. Platin. Da aber Hofmann's Aethenyldiphenyldiamin nach seinen eigenen Angaben in Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunkt zu 137° C. angegeben wird, so glaubte ich anfangs, dass hier eine Isomerie vorläge, bis ich von Prof. Hofmann auf eine von R. Biedermann unternommene Untersuchung aufmerksam gemacht wurde, derzufolge die früheren Angaben über diese Substanz modificirt erscheinen. Die Identität beider Körper erscheint mir nun zweifellos. Die Bildung des Aethenyldiphenyldiamins erfolgt nach folgender Gleichung:



160. C. Rammelsberg: Ueber Baryt und Bariumsperoxyd.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Schon früher habe ich darauf aufmerksam gemacht¹⁾, dass das Glühprodukt von salpetersaurem Baryt nicht sowohl Baryt, als vielmehr eine sauerstoffreichere Verbindung sei. Neuere Erfahrungen bestätigen die früher gefundene Zusammensetzung der grauen porösen Masse und geben im Mittel 86.4 pCt. Barium. Diese Constanz spricht gegen ein blosses Gemenge $Ba^3 O^4$, sodass man die Formel

¹⁾ Diese Berichte II, 147.