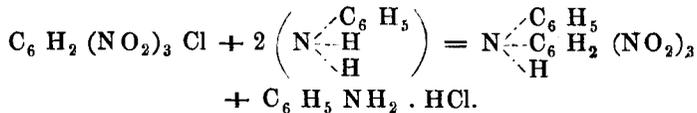


### 360. Peter Townsend Austen: Ueber einige neue Nitrodiphenylamine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXY.)

Clemm<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass wenn Anilin mit Trinitrochlorbenzol behandelt wird, die Verbindung  $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}_6 \text{H}_2 (\text{NO}_2)_3 \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  entsteht nach der Reaction :



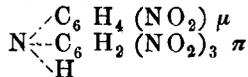
In dem Folgenden wird  $\omega$  ortho,  $\mu$  meta und  $\pi$  para bedeuten.

$\mu$  Nitranilin<sup>2)</sup> = Nitranilin aus gewöhnlichem Dinitrobenzol.

$\pi$  Nitranilin = Nitranilin aus Acetanilid.

$\pi$  Trinitrophenyl = die Trinitrogruppe der Pikrinsäure.

#### Parapikrylmetanitranilin



Durch einfaches Zusammenschmelzen des  $\mu$  Nitranilins mit Chlorpikryl wurden keine guten Resultate erhalten.

Aequivalente Mengen des  $\mu$  Nitranilins und Chlorpikryls wurden in kochendem absoluten Alkohol gelöst. Der schwere krystallinische Niederschlag, welcher nach dem Zusammenbringen der beiden Lösungen entstand, wurde abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig liefert denselben in Form kleiner orangegelber durchsichtiger Krystalle:

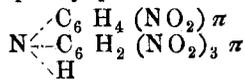
	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	41.26	41.20	—
H	2.00	2.30	—
N	20.05	—	20.48.

Das  $\pi$ -Pikryl- $\mu$ -nitranilin schmilzt bei 205<sup>o</sup>. In Wasser und Aether ist es unlöslich. In kochendem absoluten Alkohol löst es sich nur sehr schwer. Mit Alkalien giebt es eine scharlachrothe Lösung, die beim Erhitzen Ammoniak entwickelt. Es lässt sich sublimiren. Langsam erbitzt brennt es mit leuchtender Flamme, plötzlich erhitzt explodirt es wie Schiesspulver.

<sup>1)</sup> Clemm, J. pr. Chem. [2] I, 145.

<sup>2)</sup> Rinne u. Zincke, diese Ber. VII, 869. Wuerster ibid. VII, 148.

## Parapikrylparanitranilin

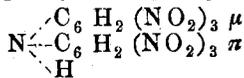


Wird in ähnlicher Weise aus Chlorpikryl und  $\pi$ -Nitranilin gewonnen. Die durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigte Substanz gab folgende analytische Resultate:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	41.26	41.12	—
H	2.00	2.23	—
N	20.05	—	19.86.

Der Körper schmilzt bei  $216^\circ$ . In den meisten Lösungsmitteln ist er etwas leichter löslich als die vorhergehende Verbindung, welcher er übrigens in seinen allgemeinen Eigenschaften sehr ähnlich ist.

## Parapikrylmetapikrylamin

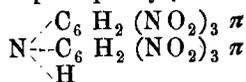


Durch Nitrirung des Pikrylnitranilins werden dem Körper noch zwei Nitrogruppen einverleibt, welche sich ohne Zweifel in den Mononitrophenylrest begeben. Bei Behandlung des  $\pi$ -Pikryl- $\mu$ -nitranilins, mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte, entsteht eine hellgelbe scheinbar amorphe Masse. Nach der Extraction eines Harzes mittelst Alkohols, wurde der Körper mit, Thierkohle enthaltendem, Eisessig gekocht und daraus in kleinen gelben Krystallen erhalten.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	32.80	32.99	33.09
H	1.13	1.53	1.56.

Die Verbindung schmilzt bei  $261^\circ$ . In Wasser, Alkohol und Aether ist sie unlöslich, in kochendem Eisessig ziemlich leicht löslich. Wenn Wasser zu der kochenden Eisessiglösung hinzugefügt wird so verliert die Substanz zwei Nitrogruppen, so dass das  $\pi$ -Pikryl- $\mu$ -nitranilin wieder gebildet wird. Diese Thatsache ist durch Schmelzpunkt-Bestimmung und Analysen festgestellt worden. Beim Erhitzen verpufft der Körper. Auf einen heissen Platinlöffel geworfen explodirt er mit grosser Heftigkeit.

## Diparapikrylamin

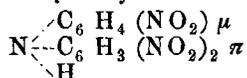


Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie die vorige durch Nitrierung des  $\pi$ -Pikryl- $\pi$ -nitranilins erhalten. Durch Wasser wird aus dem Nitrierungsgemisch eine hellgrüngelbe Masse gefällt, welche aus kochendem Eisessig in kleinen durchsichtigen hellgelben Prismen zu erhalten ist.

	Theorie.	Versuch		
		I.	II.	III.
C	32.80	33.17	33.09	—
H	1.13	1.70	1.82	—
N	22.32	—	—	21.90.

Das Diparapikrylamin schmilzt bei  $238^\circ$  unter Zersetzung. Es ist wie die vorhergehende Verbindung sehr explosiv.

## Paradinitrophenylmetanitranilin

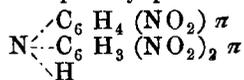


Paradinitrobroombenzol, welches durch Nitrierung des Brombenzols erhalten wurde und den Schmelzpunkt  $72^\circ$  zeigte, wurde mit äquivalenter Menge des  $\mu$ -Nitranilins in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre bei  $100^\circ$  digerirt. Nachdem das Reactionsproduct mit warmen Wasser gewaschen war, wurde es aus Eisessig umkrystallisirt, und so in Form von glänzenden gelben Krystallen erhalten.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	47.36	47.48	—
H	2.63	3.57	—
N	18.40	—	18.37.

Der Körper schmilzt bei  $189^\circ$ . In Wasser, Alkohol und Aether ist er unlöslich, ziemlich schwer löslich in Eisessig.

## Paradinitrophenylparanitranilin



Diese Verbindung wurde in ganz ähnlicher Weise wie die vorige erhalten. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und gereinigt, bildet sie gelbe krystallinische Flocken.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	47.36	47.69	—
H	2.63	3.28	—
N	18.40	—	17.97.

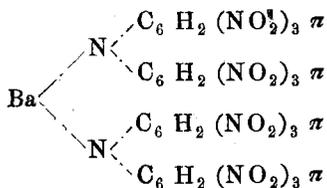
Die Verbindung schmilzt bei 181°. Sie wird gewöhnlich als ein gelbes sehr leichtes Pulver erhalten und ist in kaltem Eisessig sehr leicht löslich.

Durch Behandlung der Dinitraniline mit Chlorpikryl entstehen sehr wahrscheinlich Pentanitrodiphenylamine, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Wenn man die Zusammensetzung des Dipikrylamins in's Auge fasst, so wird man sich nicht wundern, dass durch den Eintritt von sechs Nitrogruppen in das Molecul das einzige im Ammoniak noch nicht substituirte Wasserstoffatom leicht durch Metalle ersetzbar geworden ist. Es bildet in der That sowohl mit den Metallen der Alkalien, als der alkalischen Erden, sowie mit den schweren Metallen krystallisirende Verbindungen.

#### Bariumdiparapikryldiamin.

Wird durch Behandeln des Di- $\pi$ -pikrylamins mit kohlen saurem Barium oder Bariumhydrat erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich roth<sup>1)</sup> und beim Stehen wird eine grosse Masse von kleinen hübschen rothen Nadeln erhalten. Diese wurden aus Wasser umkrystallisirt. Durch Schmelzen mit einem Gemisch von kohlen saurem und salpetersaurem Natrium, Lösen der Schmelze und Fällen des Baryts mit Schwefelsäure wurde eine Bariumbestimmung ausgeführt, welche der Formel:



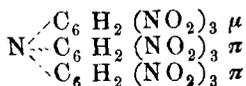
entsprach.

	Theorie.	Versuch.
Ba	13.41	13.29.

Das Salz ist löslich in Wasser und Alkohol. Seine Lösungen sind intensiv roth gefärbt. Der Körper scheint basisch genug zu sein um auch mit Chlorwasserstoff ein Salz zu bilden. Beim Erhitzen explodirt es unter Funkensprühen.

<sup>1)</sup> Vergleiche auch Hofmann, Jahresber. 1864, 428. Clemm, loc. cit.

Ich bin damit beschäftigt, noch andere Metallsalze dieser Klasse von Verbindungen zu untersuchen. Mit Hilfe einer derselben, des Natriumdipikrylamins, habe ich durch Einwirkung von Pikrylchlorid die tertiäre Verbindung:



erhalten, worüber ich baldigst berichten zu können hoffe.

### 361. Julie Lermontoff: Ueber das Verhalten des Methylenjodids gegen einige Amine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXVI.)

Angesichts der zahlreichen Lücken in der Geschichte der Methylenverbindungen schien es mir von Interesse, das Studium des Verhalten des Methylenjodids gegen Amine aufzunehmen. Die Ergebnisse einiger von mir in dieser Richtung angestellten, aber noch nicht vollendeten Versuche erlaube ich mir gleichwohl am Schluss des Semesters schon heute der Gesellschaft vorzulegen.

#### Einwirkung von Aethylamin auf Methylenjodid.

Reines Aethylamin, aus Diäthylamid gewonnen, wurde in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° digerirt. Nach einigen Stunden war das Methylenjodid vollkommen verschwunden, und in dem Alkohol war neben dem jodwasserstoffsäuren Salze des Aethylamins das Salz einer anderen schwerflüchtigen Base gelöst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Salzgemenge mit Kaliumhydrat im Wasserbade erwärmt, wobei das leichtflüchtige Aethylamin abdestillirte, während die schwerflüchtige Base als Oelschicht auf dem wässerigen Alkali oben aufschwamm. Diese Base wurde nun in Aether aufgenommen, nach dessen Verdunsten sie als eine dickflüssige, schwach braun gefärbte Flüssigkeit zurückblieb. Die ölarartige Substanz löst sich mit der grössten Leichtigkeit in allen Säuren, giebt jedoch keine krystallisirbaren Verbindungen. Die eingedampfte salzsaure Lösung liefert aber mit Platinchlorid ein in Wasser schwer lösliches Platinsalz, welches leider ebenfalls vollkommen amorph ist, aber grosse Beständigkeit zeigt und sich ohne Zusetzung bei 100° trocknen lässt.

Die Analyse dieses Salzes ergab 23.08 pCt. Kohlenstoff, 4.8 pCt. Wasserstoff und 30.19 pCt. Platin. Die hier angeführten Zahlen stimmen annähernd auf eine von der Theorie angezeigte Verbindung,