

Versuche, Methylenjodid auf Aethylanilin und Diäthylanilin einwirken zu lassen, hatten keinen bessern Erfolg; in beiden Fällen entstanden klebrige, dickflüssige Producte, die zu einer eingehenden Untersuchung nicht geeignet waren.

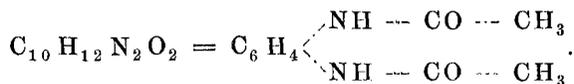
Von besonderem Interesse erschien mir das Studium der Einwirkung von Methylenjodid auf tertiäre aromatische Basen zu sein; es konnten hier, ähnlich wie bei den tertiären Basen der Fettreihe, jodhaltige, quartäre, aromatische Verbindungen entstehen. Es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen derartige Substanzen auftreten, so dass es für den Augenblick zweifelhaft bleiben muss, ob die Gruppe der aromatischen Verbindungen überhaupt jodhaltige quartäre Glieder aufzuweisen hat.

362. G. A. Barbaglia: Ueber einige Derivate des α -Phenylendiamins.

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

Das für die folgenden Versuche angewandte Phenylendiamin war aus dem Rohrmateriale dargestellt, welches aus der Fabrik des Hrn. J. W. Weiler in Köln stammt und über welches Hr. Prof. Hofmann ¹⁾ der Gesellschaft vor Kurzem Mittheilung gemacht hat.

Ich habe zunächst versucht, eine dem bereits bekannten Nitrophenylendiamin isomere Verbindung durch directe Nitrirung der Base darzustellen. Für diesen Versuch musste zunächst die Acetoverbindung erhalten werden. Zu dem Ende wurde Phenylendiamin (1 Mol.) mit Eisessig (2½ Mol.) in einem mit Rückflussapparat versehenen Kolben so lange im Sieden erhalten, bis die Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte, und dann in heisses Wasser gegossen. Bald, und noch mehr nach dem Erkalten, schieden sich etwas roth gefärbte Krystalle ab, welche von der Flüssigkeit getrennt, und vier mal aus einer Mischung von gleichen Vol. Wasser und Alkohol umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle sind fast farblose kleine, harte, bei 191° schmelzende Prismen, in kaltem Wasser wenig, aber in warmem Wasser und in Alkohol leichter löslich. Sie erwiesen sich als reines Diacetophenylendiamin, von der Formel:

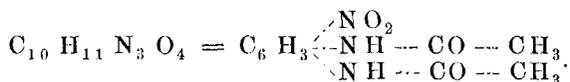


Die Analyse gab die folgenden Resultate:

¹⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 812.

	Theorie.		Versuch.
C ₁₀	120	62.50	62.58
H ₁₂	12	6.25	7.07
N ₂	28	14.68	15.33
O ₂	32	16.57	—
	192	100.00.	

Die Nitrirung des Diacetophenylendiamins bietet keine Schwierigkeit, wenn der Körper vorher in Eisessig aufgelöst und die Lösung dann allmählich in rauchende, abgekühlte Salpetersäure gegossen wird. Die Mischung wird nach einigen Minuten mit Wasser gemischt, der entstandene flockige, hellgelb gefärbte Körper von der Flüssigkeit getrennt und dann mit Wasser gewaschen. Auf diese Weise wird die Bildung anderer Verbindungen, welche die Reinigung sehr erschweren, vollständig vermieden. So dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, besteht der Körper aus feinen kurzen zu Gruppen vereinigten Nadeln, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und in Aether und mehr noch in Eisessig ziemlich löslich sind. Sie schmelzen bei 246°, wobei sie eine sehr dunkle Farbe annehmen. Die Analyse charakterisirt diesen Körper als Mononitrodiacetophenylendiamin, von der Formel:

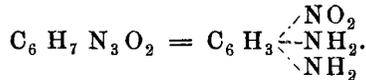


	Theorie.		Versuch.
C ₁₀	120	50.63	50.12
H ₁₁	11	4.64	5.09
N ₃	42	17.73	18.32
O ₄	64	27.00	—
	237	100.00.	

Zur Darstellung der Nitrobase wurde das Nitrodiacetophenylendiamin weiter mit einer concentrirten Aetznatronlösung behandelt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Reaction, und nach 24 Stunden sind prismatische Krystalle entstanden. Beim Kochen geht die Reaction schnell weiter, die Lösung färbt sich dunkelroth und nun findet eine reichliche Ammoniakentwicklung statt, ganz ähnlich, wie dies von den HH. Andreoni und Biedermann zuerst bei dem Nitroacetonaphtylamin beobachtet worden ist. Als die Reaction nach einer Stunde unterbrochen ward, schieden sich beim Erkalten wunderschöne gelbroth gefärbte Prismen ab, welche von der Mutterlauge getrennt, und zuerst aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle zeigen folgende Eigenschaften: Sie lösen sich in Wasser, jedoch viel leichter in Alkohol und in Aether.

Erwärmung befördert die Löslichkeit. Die Krystalle schmelzen bei 161° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche den Körper als Nitrophenylendiamin erkennen lassen:

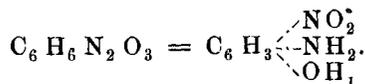


	Theorie.		Versuch.
C ₆	72	47.06	47.29
H ₇	7	4.57	5.12
N ₃	42	27.45	28.38
O ₂	32	20.92	—
	113	100.00.	

Dieses Nitrophenylendiamin ist isomer mit dem von Gottlieb¹⁾ schon früher durch Kochen von Dinitranilin mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium dargestellten und von demselben mit dem Namen Azophenylendiamin bezeichneten Körper, von dem es sich in seinen Eigenschaften wesentlich unterscheidet.

Wenn man die Mischung von Nitrodiacetophenylendiamin mit Aetzkali längere Zeit, etwa 10 oder 15 Stunden lang, im Sieden erhält, so scheiden sich, selbst beim Erkalten, keine Krystalle mehr aus, dagegen liefert die Lösung mit Salzsäure eine schmutzig-gelbgrüne krystallinische Fällung, welche durch Filtriren, Trocknen und Krystallisiren aus Wasser chemisch rein erhalten wird.

Es sind gelbrothe Blätter, sehr löslich in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether, fast noch löslicher in Eisessig. Sie schmelzen bei 133—134°. Mit Ammoniak, Aetzkali, Aetznatron, Silberoxyd u. s. w. geht der Körper salzartige Vereinbarungen ein, zeigt also im Allgemeinen das Verhalten eines Phenols. Er scheint indessen auch ein Platinsalz zu bilden, welches aber sehr löslich ist. Die Analyse charakterisirt den neuen Körper als Nitroamidophenol:



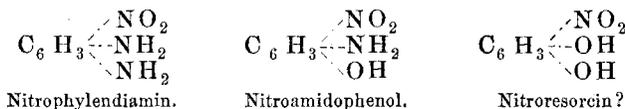
	Theorie.		Versuch.
C ₆	72	46.75	47.02
H ₆	6	3.89	4.04
N ₂	28	18.18	18.94
O ₃	48	31.18	—
	154	100.00.	

¹⁾ Gottlieb, Ann. Chem. Pharm., LXXXV, 27.

Die Verbindung ist nicht identisch, sondern nur isomer mit demjenigen Amidonitrophenol, welcher schon im Jahre 1849 von Laurent und Gerhardt¹⁾ beim Kochen einer Mischung von dinitrophenylsaurem Ammoniak mit Schwefelammonium entdeckt wurde.

Hinsichtlich der Einwirkung der Aetznatronlösung auf Mononitrodiacetophenylendiamin will ich noch bemerken, dass die Reaction nicht leicht über das Nitrophenylendiamin hinweg geht, wenn man Sorge trägt die Flüssigkeit, ob man in wässriger oder alkoholischer Lösung arbeite, nur im Wasserbade zu erwärmen. In diesem Falle ist kaum eine Spur von Ammoniakentwicklung zu bemerken.

Auch verdient noch erwähnt zu werden, dass, wenn die Erwärmung mit Alkali zu lange angedauert hat, wenn man z. B. die Flüssigkeit sieden lässt, bis sich keine Spur von Ammoniak mehr entwickelt, Salzsäure keinen krystallinischen Niederschlag mehr liefert. Wahrscheinlich erstreckt sich in diesem Falle die Hydroxylierung auch auf die zweite Amidogruppe, indem das zuerst gebildete Nitroamidophenol in Nitroresorcin oder einen isomeren Körper übergeht.



Die von den HH. Andreoni und Biedermann zuerst beobachtete Substitution der Hydroxylgruppe an die Stelle der Amidogruppe ist in neuester Zeit Gegenstand einiger interessanter Versuche des Hrn. P. Wagner gewesen. Derselbe hat gezeigt, dass sich nur denjenigen Amidogruppen Hydroxylgruppen substituiren lassen, welche vor der Nitrirung in dem Molecule vorhanden waren. So liefert das aus dem Dinitrobenzol entstehende Nitranilin kein Nitrophenol, während das aus Anilin (durch Acetylierung und Nitrirung) dargestellte, mit Leichtigkeit NH_2 gegen OH austauscht. In dem von mir beobachteten Falle war der Eintritt der Amidogruppe ebenfalls vor dem der Nitrogruppe erfolgt. Wahrscheinlich wird auch das von Gottlieb entdeckte Nitrophenylendiamin bei der Behandlung mit Alkali Ammoniak liefern. Könnte man dagegen ein Trinitrobenzol und aus diesem durch Amidirung ein Nitrophenylendiamin gewinnen, so müsste sich, der Analogie nach, in diesem Falle die Amidogruppe als alkalibeständig erweisen.

Noch habe ich versucht, sowohl das Nitrophenylendiamin als das Nitroamidophenol, durch reducirende Mittel weiter zu amidiren. In offenen Gefässen übt das Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur auf beide Substanzen fast keine Wirkung aus. Bei 100°

¹⁾ Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm., LXXV, 68.

in zugeschmolzener Röhre dagegen geht die Reaction besonders mit dem Nitroamidophenol bis zur vollständigen Zerstörung. Ein Gemenge von Nitrophenylendiamin und metallischem Zinn löste sich in concentrirter Salzsäure, unter heftiger Einwirkung, zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt, dann filtrirt und eingedampft, einen an der Luft weinroth gefärbten Rückstand lieferte, dessen Hauptbestandtheil indessen Salmiak war.

Ich habe mich auch mit der Reaction des Chlorecyans auf das Phenylendiamin beschäftigt, indem ich die von Hrn. Hofmann für die Darstellung des Melanilins eingeschlagene Methode befolgte¹⁾. Bei dieser Einwirkung erwärmt sich das Phenylendiamin und geht schliesslich in eine caramelbraune durchsichtige Substanz über, welche in Wasser vollkommen löslich ist. Mit Aetznatron behandelt scheidet diese Lösung eine dunkel gefärbte ölige Base ab, welche etwas löslich in Wasser und in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar ist.

Mit Salzsäure lieferte diese Base eine dunkle krystallinische Masse, welche mit Alkohol ausgewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt in reinem Zustande erhalten werden kann. Die Analyse des Salzes, über welche ich der Gesellschaft später berichten werde, deutet an, dass hier in der That eine dem Melanilin analoge Phenylenbase vorliegt.

363. O. Klusemann: Ueber die Phenylenoxaminsäure.

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

Der Güte des Hrn. Prof. Hofmann verdanke ich eine grössere Menge des aus der Weiler'schen Fabrik stammenden Phenylendiamins, mit welchem folgende Versuche angestellt wurden.

Phenylendiamin wurde in Gegenwart von Alkohol mit Oxalsäure behandelt, indem man das Gemenge 5—6 Stunden lang im Sieden erhielt. In diesem Falle bildete sich ein schwammiger, weisser Körper, welcher sich durch kaltes Wasser in zwei Verbindungen, eine leicht lösliche und eine sehr schwer lösliche, scheiden liess. Ersterer erwies sich alsbald durch seine Reactionen als das oxalsaure Salz des Phenylendiamins; der zweite besteht, wie die folgenden Versuche zeigen, aus der Oxaminsäure des Phenylendiamins. Obwohl selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, lässt er sich doch aus demselben umkrystallisiren und beim Erkalten scheidet er sich in schwach roth gefärbten Nadeln ab. Der schwer lösliche Körper verbindet sich ausserordentlich leicht mit den Alkalien zu löslichen Salzen, aus denen,

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVII, 129.