

nicht beschrieben worden. Es ist flüssig, siedet bei 230° (Th. i. D.) Spec. Gew. = 1.2432 bei 0° . Es ist eine kräftige Base und seine Salze werden beim Kochen mit Wasser nur theilweise zersetzt. Das salzsaure Salz $C_6H_6ClN \cdot HCl$ krystallisirt in Blättchen und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. — Das salpetersaure Salz $C_6H_6ClN \cdot HNO_3$ bildet breite spiessige Krystalle. In kaltem Wasser ist es wenig löslich. — Das schwefelsaure Salz $(C_6H_6ClN)_2 \cdot H_2SO_4$ krystallisirt in kleinen, dicken Nadeln. Es ist in Wasser sehr wenig löslich.

3) Das m-Chlorphenol ist flüssig und siedet bei 214° (Therm. im Dampf).

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften der drei isomeren Reihen, so ergibt sich, dass die Para-Körper meist fest sind, den höchsten Siede- und Schmelzpunkt zeigen und am beständigsten sind. Die Orthoderivate sind meist flüssig und besitzen den niedrigsten Schmelz- und Siedepunkt. Wir haben schon angeführt, dass das o-Chloranilin eine schwächere Base ist als p-Chloranilin. Ganz ebenso ist p-Toluidin eine stärkere Base als o-Chlortoluidin (Rosenstiehl). Die Metakörper stellen sich genau zwischen die Para- und Orthoderivate.

405. R. Gnehm: Ueber Derivate des Methyl-diphenylamins.

(Vorläufige Notiz.)

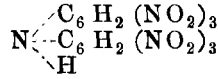
(Eingegangen am 25. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In Nro. 13 dieser Berichte publicirt Hr. Peter Townsend Austen eine Arbeit: „Ueber einige neue Nitrodiphenylamine“, welche mich veranlasst aus einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung kleinere Mittheilungen zu machen. Ich bin nämlich zu Körpern gelangt, welche zu denen von Austen als Diparapikrylamin und Bariumdiparapikryldiamin bezeichneten in sehr naher Beziehung stehen, möglicherweise mit den genannten identisch sind, obgleich deren Darstellungsweise eine ganz andere war.

Mischt man Methyl-diphenylamin mit Salpetersäure und erwärmt das Gemisch, so tritt plötzlich eine äusserst lebhaft Reaction ein; Ströme von salpetriger Säure entweichen, und wenn die Reaction durch Erwärmen so lange nnterstützt wird, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so erhält man neben der Salpetersäurelösung eine gelbe, krümelige Masse. Die Salpetersäurelösung enthält neben wenig Pikrinsäure etwas harzige Substanzen, welche letztere beiden Körper auch der gelben, krümeligen Masse in geringer Quantität beigemischt sind. Man kann dieselben durch Auskochen mit heissem Wasser entfernen und dadurch vom Hauptprodukte, das in Wasser beinahe un-

löslich ist, trennen. Der gut ausgewaschene Rückstand kann aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt erhalten werden.

Analysen dieses Körpers führten zu der Formel:



	Theorie.	Versuch.			
		I.	II.	III.	IV.
C	32.80	33.27	33.49	—	—
H	1.13	1.70	1.81	—	—
N	22.32	—	—	22.14	22.67

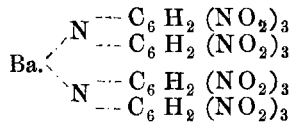
Dieses Dipikrylamin ist, wie erwähnt, in Wasser beinahe unlöslich, ebenso in Aether, wenig löslich in einem Gemisch von Alkohol und Wasser, etwas mehr in reinem Alkohol. Das beste Lösungsmittel ist Eisessig. Aus heiss gesättigten Lösungen krystallisirt das Dipikrylamin in durchsichtigen hellgelben Prismen; es schmilzt bei 233^o—234^o unter Zersetzung. Bei vorsichtigem langsamem Erhitzen sublimirt es in gelben Nadelchen, bei raschem Erhitzen findet lebhaftere Verpuffung statt.

Durch Behandeln dieses Dipikrylamins mit Barythydrat wird eine intensiv rothe Lösung erhalten, aus welcher das Barytsalz in schön roth gefärbten Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden kann.

Der Barytgehalt dieses Salzes wurde zu

$$\text{Ba.} = 13.14 \text{ pCt.}$$

gefunden, so dass demselben die Formel



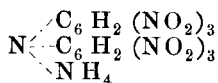
zukunft kommen wird.

$$\text{Theorie: Ba.} = 13.52 \text{ pCt.}$$

Dass die gefundenen Zahlen nicht genauer mit den nach der Theorie berechneten Werthen stimmen, rührt wahrscheinlich von Unreinigkeiten her, welche diesen Körpern noch anhaften. Es sind nämlich das Dipikrylamin wie das Barytsalz sehr schwer von beigemengten harzigen Produkten zu trennen.

Das Bariumdipikryldiamin ist in Alkohol ebenfalls mit rother Farbe löslich. Seine Lösungen lassen durch Zusatz einer Mineralsäure das ursprüngliche Dipikrylamin in gelben Flocken wieder ausfallen.

Lässt man statt Barythydrat kaustisches Ammoniak auf Dipikrylamin einwirken, so erhält man aus der entstandenen rothen Lösung das Ammoniaksalz in schönen, rothen Blättchen. Seine Zusammensetzung ist noch nicht genauer festgestellt, wird aber wahrscheinlich der Formel:



entsprechen.

Beide Salze, sowie auch das freie Dipikrylamin sind sehr explosiv.

Das Ammoniak Salz verhält sich gegen Säuren wie das Barytsalz; es wird zersetzt, indem aus den Lösungen das Dipikrylamin in gelben Flocken abgeschieden wird.

Der Beweis, dass in diesen Körpern die Methylgruppe, welche im Ausgangsprodukt (Methyldiphenylamin) enthalten ist, bei der Reaction herausgeworfen wurde, wird mit folgenden Thatsachen geliefert sein.

Es ist nämlich vorauszusetzen, dass, wenn wirklich die CH_3 -Gruppe in den erwähnten Nitrokörpern nicht mehr existirt, dieselben Produkte auch aus dem Diphenylamin zu erhalten sind. Diese Voraussetzung hat sich auch bestätigt.

Wird Diphenylamin der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen, wie dies oben mit dem Methyldiphenylamin geschehen ist, so ist ein Dipikrylamin erhältlich, dessen Eigenschaften genau mit denjenigen des eben beschriebenen übereinstimmen. Auch die aus diesem Dipikrylamin dargestellten Salze (Baryt- und Ammoniak-Salz) zeigen eine genaue Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen. Zur vollständigen Sicherheit wurde eine Barytbestimmung im Barytsalz ausgeführt, welche einen Gehalt von 13.20 pCt. Ba. ergab.

Der Schmelzpunkt des aus Eisessig krystallisirten Dipikrylamins (aus Diphenylamin erhalten) lag bei 233^0 .

Unterwirft man das Dipikrylamin reducirenden Einflüssen, erwärmt man dasselbe z. B. mit Zinn und Salzsäure, so ist ein krystallisirtes Reductionsprodukt erhältlich, welches gegenwärtig in grösserer Quantität präparirt wird, um dasselbe genauer studiren zu können.

Durch Behandeln des Methyldiphenylamins mit Chlor oder Brom können krystallisirte Chlor- resp. Brom-Substitutionsprodukte dargestellt werden. Auch über diese Körper werden bald genauere Mittheilungen gemacht werden können.

Prof. E. Kopp's Laboratorium, Zürich, den 22. October 1874.

406. Friedrich C. G. Müller: Ueber die Diffusion von Gasen durch die Wandung der Seifenblasen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Theoretische Erwägungen über die Constitution der tropfbaren Flüssigkeiten veranlassten folgendes Experiment, welches die Möglichkeit einer Gasdiffusion durch dünne Schichten eines flüssigen Körpers beweist.