

durch Bestimmung der beim Kochen mit Kalilauge und Zink entwickelten Ammoniakmenge festgestellt. Beide Ester sind amorphe Harze. Der Nitratester explodirt in trockenem Zustande beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit. Hr. Homann hat durch Erhitzen von Quercit mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessigsäure das ebenfalls amorphe Diacetat des Quercits $C_6 H_7 (OH)_3 (O.C_2 H_3 O)_2$ dargestellt.

310. R. Gnehm: Ueber Derivate des Diphenylamins.

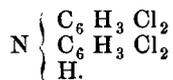
(Eingegangen am 1. August.)

Einwirkung von Chlor auf Diphenylamin und Methyl-diphenylamin.

Leitet man in eine Eisessiglösung von Diphenylamin trocknes Chlorgas ein, so wird dasselbe unter Erwärmen absorbirt, Salzsäure entweicht und die Lösung nimmt eine dunkle, schmutzig grüne oder braune Farbe an. Bei einem gewissen Zeitpunkte beginnen sich Krystalle abzusetzen, welche ohne Zweifel ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen sind.

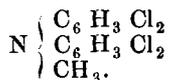
Behandelt man die von der Mutterlauge getrennte Krystallmasse mit Alkohol, so krystallisirt daraus als Hauptprodukt:

Tetrachlordiphenylamin:



Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird die Verbindung rein erhalten. Sie bildet farblose Prismen oder Nadeln, welche in Alkohol, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht löslich sind. Schmilzt bei 133^0-134^0 .

Tetrachlormethyl-diphenylamin.



In eine Eisessiglösung von Methyl-diphenylamin wurde getrocknetes Chlorgas eingeleitet; unter starkem Erwärmen wird dasselbe absorbirt und je nach der Concentration der Lösung, der Dauer der Einwirkung u. s. w. bilden sich verschiedene Produkte.

Beinahe immer scheidet sich die Lösung in 2 Schichten, in eine ölige und eine wässrige, leichtere. Der ölige Theil geht beim längeren Stehen in eine kleberige, harzige Masse über, welche in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht löslich ist; beim Ver-

dunsten der Lösungsmittel bleibt die ursprüngliche Masse als Schmiere wieder zurück.

Die leichtere wässrige Schicht, welche Essigsäure, Salzsäure u. s. w. enthält, hinterlässt beim Verdunsten ähnliche schmierige Produkte, die gebildeten Körper besitzen einen intensiven, unangenehmen Geruch.

Behandelt man die harzigen Körper mit Alkohol in der Siedhitze, so erhält man eine Lösung, welche beim Verdunsten neben schmierigen Massen, Kryställchen absetzt. Durch wiederholtes Behandeln dieser mit Alkohol können sie von den Schmierien ziemlich vollständig getrennt werden und bilden dann farblose Prismen, welche bei 96 bis 97° schmelzen, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Essigsäure leicht löslich sind und einen unangenehmen Geruch besitzen.

Versuche, die Anwesenheit der Methylgruppe in dieser Verbindung ähnlich nachzuweisen, wie es bei den entsprechenden Bromverbindungen geschah, lieferten negative Resultate.

Natriumamalgam wirkt auf die Verbindung nicht ein und es konnte kein Methyl-diphenylamin regeneriert werden.

Ebenso wirkt Natriumamalgam auf Tetrachlordiphenylamin nicht ein.

Unterwirft man beide Chlor-derivate der Einwirkung von Acetylchlorid mit denselben Bedingungen wie sie für die Bromsubstitutionsprodukte¹⁾ näher beschrieben sind, so findet keine Reaction statt; die Verbindungen bleiben unverändert; das wieder abgeschiedene war in einem Falle Tetrachlordiphenylamin (zeigte den Schmelzpunkt 133°) in andern Falle Tetrachlormethyl-diphenylamin (f. 96°).

Trotzdem ein direkter Nachweis über Anwesenheit der Methylgruppe nicht zu geben ist, wird ein Zweifel über das Vorhandensein derselben in der zuletzt beschriebenen Verbindung doch kaum erhoben werden können.

Abgesehen von den Analysen, darf auch der Schmelzpunkt als beweisend aufgeführt werden. Bei den Bromverbindungen sehen wir, dass diejenigen, welche die CH₃-Gruppe enthalten, bedeutend niedriger schmelzen, als die andern, wo H an die Stelle von CH₃ getreten ist.

Dasselbe wird bei den Chlorverbindungen ebenfalls vorausgesetzt werden dürfen. Bei den beschriebenen Chlorderivaten zeigt sich auch wirklich eine bedeutende Schmelzpunktdifferenz, die jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dass H in der einen Verbindung durch CH₃ in der anderen ersetzt ist.

Der Vorgang der bei der Einwirkung von Chlor auf Methyl-diphenylamin statt hat, wird wahrscheinlich die grösste Analogie mit der Bromreaction²⁾ besitzen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 925.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 925.

Das substituirte Methylendiphenylamin wird von Chlor weiter zersetzt; es findet Elimination der Methylgruppe und hierauf weitere Substitution statt. Jedoch geht der Process nicht so glatt wie es bei der Bromreaction zu bemerken ist: so konnte z. B. nie Tetrachlor-diphenylamin als nächstes Zersetzungsprodukt des Tetrachlormethyl-diphenylamins durch Chlor constatirt werden, während bei den Bromverbindungen die Einwirkung in diesem Sinne äusserst leicht verfolgt werden kann.

Der Grund dieses abweichenden Verhaltens mag darin gesucht werden, dass, sobald einmal die CH_3 -Gruppe angegriffen wird, die Reaction sofort weiter geht und alsdann die schmierigen Produkte (wahrscheinlich höher chlorirte Diphenylamine) als Folge einer intensiveren Einwirkung gebildet werden.

Dass bei diesem Process die Methylgruppe eliminirt wird, war hier ziemlich sicher mit der Pseudocyanürreaction nachzuweisen. Durch die Einwirkung von Chlor wird die CH_3 -Gruppe nämlich in Chloroform verwandelt (eine andere Verbindung war nicht zu constatiren, so wurde auf Chlormethyl gefahndet, allein ohne Erfolg); es geben daher geringe Spuren der Reactionsmasse mit Anilin und alkoholischer Kalilauge den intensiven Isocyanphenylgeruch.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Verhalten von

Bromoform und Jodoform

gegen alkoholisches Kali und einem primären Monamin geprüft. Es hat sich gezeigt, dass dieselben ganz analog dem Chloroform reagiren.

Einwirkung von Salpetersäure auf die Chlorverbindungen.

Da die Bromderivate durch Salpetersäure in Nitrobromsubstitutionsprodukte übergehen, war zu erwarten, dass durch analoge Behandlung der Chlorverbindungen ähnliche Resultate erhalten würden. Der Versuch hat dies nicht bestätigt.

Es wurden nicht die reinen Chlorverbindungen, sondern die schmierigen Massen, welche beim Chloriren des Methyl-diphenylamins sich bilden, der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen. Aus der Salpetersäurelösung scheiden sich Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol in goldgelben Blättchen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 280° ; weit vor dem Schmelzen beginnt der Körper in gelben, flimmernden Blättchen zu sublimiren.

Wenn die entstandene Verbindung ihrem Ansehen nach auch eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Tetranitrodibromdiphenylamin besitzt, so macht sein hoher Schmelzpunkt schon wahrscheinlich, dass er der erwähnten Bromnitroverbindung nicht analog zusammengesetzt

ist. Die qualitative Prüfung auf Stickstoff ergab negative Resultate, so dass dieser Körper unmöglich ein Nitroderivat, überhaupt kein Diphenylaminderivat mehr sein kann.

Eine eingehende Untersuchung zeigte, dass der Körper mit Tetrachlorchinon (Chloranil) identisch ist.

Behandelt man den fraglichen Körper mit Phosphorpentachlorid, so erhält man wenig gefärbte Nadeln, welche durch ihre Eigenschaften, Schmelzpunkt etc. als Hexachlorbenzol leicht zu erkennen sind.

In verdünnter, heisser Kalilauge löst sich das Produkt mit violetter Farbe, beim Erkalten der Lösung schiessen purpurfarbene Nadeln — das Kalisalz der Chloranilsäure — an.

Aus der Lösung des Salzes scheidet Schwefelsäure röthliche Blättchen ab, welche beim Trocknen mennigroth werden und sich in Wasser mit violetter Farbe lösen (Chloranilsäure).

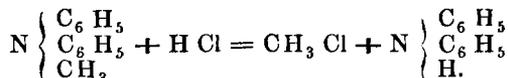
Nach den erwähnten Reactionen und nach Analysen ist die Identität des gebildeten Körpers mit Tetrachlorchinon unzweifelhaft festgestellt.

Von Interesse erscheint die Zersetzung, weil dabei die Penylgruppen vom Stickstoff losgetrennt worden sind; eine Einwirkung, welche weder beim Diphenylamin noch bei seinen Derivaten bis jetzt beobachtet worden ist.

Einwirkung von Salzsäure auf Methylidiphenylamin.

Methylidiphenylamin wurde mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf circa 150° während einiger Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein Druck, der Inhalt war in eine blaue Flüssigkeit verwandelt, aus welcher sich bald Krystalle abschieden, die durch die Salpetersäurereaction sofort als salzsaures Diphenylamin zu erkennen waren. Die Krystalle wurden mit Wasser zersetzt, die an der Oberfläche sich abgeschiedene Masse gepresst und in Alkohol gelöst; beim Verdunsten blieben Krystalle, welche den charakteristischen Diphenylamingeruch zeigen und deren Schmelzpunkt bei 53 — 54° liegt.

Die Einwirkung, welche somit hier statt hatte, verläuft in folgendem Sinne:



Aehnliche Reactionen hat Lauth¹⁾ bereits früher beobachtet; er hat nachgewiesen, dass Methylanilin und Methyltoluidin durch Salzsäure unter gewissen Bedingungen zersetzt werden, indem Anilin resp. Toluidin regenerirt wird.

¹⁾ Compt. r. 76, pag. 1209.

Nachdem bereits Limpricht das Tribenzylamin unter dem Einfluss von Salzsäure in Di- und Monobenzylamin verwandelt hat, ist es Lauth gelungen, sämtliche $C_6H_5CH_2$ -Gruppen durch Salzsäure vom Stickstoff abzuspalten.

Lauth hält diese Reaction für ganz allgemein und glaubt, dass durch Salzsäure alle Alkoholradicale der Fettreihe, die in substituirten Ammoniaken sich vorfinden, eliminirt werden können, sogar wenn sie, wie bei $CH_2C_6H_5$, noch andere, aromatische Radicale, in die Verbindung hineinziehen.

Die obige Zersetzung des Methyl-diphenylamins liefert somit einen weitern Beitrag zur Verallgemeinerung der von Lauth angegebenen Reaction.

Zürich, August 1875. Prof. E. Kopp's Laboratorium.

311. F. Krafft: Zur Bildung von Bromsubstitutionsprodukten.

(Eingegangen am 1. August.)

Eine bekanntlich sehr ausgedehnter Anwendung fähige Darstellungsmethode von Jodsubstitutionsprodukten beruht auf der Einwirkung von Jodsäure für sich allein oder in Gegenwart von freiem Jod auf Kohlenwasserstoffe und deren Derivate. Auch die Chlorsäure wirkt unter gewissen Bedingungen in ähnlicher Weise. Es schien mir daher von Interesse, mit Bromsäure in gleicher Richtung Versuche anzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich zunächst das Verhalten derselben gegen reines Benzol untersucht und dabei gefunden, dass die Bromsäure sehr wohl verwendbar werden kann, um Wasserstoff durch Brom zu ersetzen.

Mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure wird in Kolben, welche dadurch nur zur Hälfte gefüllt sind, mit Benzol überschichtet und auf 25—30 Gramm dieses letztern 50 Gramm gepulvertes bromsaures Kali eingetragen. Die lose mit Glasstopfen verschlossenen Gefässe werden sodann wiederholt geschüttelt, worauf sich das Gemisch erwärmt und das schwerlösliche bromsaure Salz allmählich gelöst wird. Nach einiger Zeit, während welcher man mit Umschütteln fortfährt, aber die Temperatur des Kolbeninhaltes nicht viel über 30° steigen lässt, verwandelt sich das vorher aufschwimmende Benzol in ein specifisch schweres, farbloses Oel, welches sich bald vollständig am Boden der geräumigen Kolben vereinigt hat. Dasselbe wird abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und geht dann nach zwei- bis dreimaliger Rectification zum allergrössten Theil bei 155° über. Die so gereinigte Flüssigkeit besitzt die Zusammensetzung und Eigenschaften des Monobrombenzols. Daneben bilden sich fast immer, namentlich wenn die Temperatur