

344. R. Gnehm und G. Wyss: Ueber Derivate des Diphenylamins.
(Eingegangen am 12. Juni.)

Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin,
Methyldiphenylamin und Diphenylnitrosamin.

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass durch Behandlung von Diphenylamin oder Methyldiphenylamin mit rauchender Salpetersäure lediglich ein Hexanitrodiphenylamin entsteht; die Bildung von anderen Nitroverbindungen war damals nicht zu beobachten. Wie spätere Versuche erwiesen, sind niedriger nitrirte Diphenylamine leicht zu gewinnen, wenn Salpetersäure — nicht auf Diphenylamin direct — sondern auf Lösungen desselben in Eisessig oder Alkohol einwirkt. Es bilden sich hierbei je nach der Concentration der Lösung und der beim Versuche herrschenden Temperatur neben stetsfort auftretenden schmierigen Substanzen verschiedene Nitrodiphenylamine, von denen wir bis jetzt nur eines in erforderlicher Reinheit und genügender Menge darstellen konnten. Dieselbe Verbindung wird erhalten aus Diphenylamin, Methyldiphenylamin und Nitrosodiphenylamin; letztere Substanz zeigte sich zur Bereitung grösserer Mengen besonders geeignet.

Darstellung aus Diphenylamin. 1 Theil Diphenylamin wird in etwa der 40fachen Menge Eisessig gelöst und die gebildete Lösung in einem geräumigen Kolben zum Kochen erhitzt; der Kolben wird vom Feuer entfernt und nun in die heisse Flüssigkeit vorsichtig, tropfenweise gewöhnliche Salpetersäure eingetragen. Nach jedem Zusatze tritt eine äusserst lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit nimmt zunächst eine grünliche Farbe an, wird hierauf gelbgrün, dann gelbbraun und jetzt beginnen sich rothe Dämpfe zu entwickeln. Sollte die Temperatur der Lösung durch zu langsames Eintragen der Salpetersäure bedeutend gesunken sein, so muss vor neuem Säurezusatz wieder erwärmt werden. Die Menge der verbrauchten Salpetersäure beträgt das 3—5fache Gewicht vom angewendeten Diphenylamin. Nachdem die Entwicklung von rothen Dämpfen ganz kurze Zeit ange dauert, giesst man das Reactionsprodukt in viel Wasser ein, um die gebildeten Nitroverbindungen als schmutzig gelb gefärbte Flocken auszufällen. Diese werden auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen und getrocknet; sie stellen ein schmutzig grünlichgelb gefärbtes Pulver dar, welches bei Wasserbadtemperatur eine braune, schmierige, dickliche Masse bildet, die beim Erkalten zu einem braun gefärbten Harze erstarrt. Die Reinigung von den in grosser Menge entstandenen, schmierigen Produkten ist ziemlich langwierig und mit viel Substanzverlust verbunden; sie wird am besten in nachstehender Weise voll-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1399.

zogen. Die gut ausgewaschene Masse wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, es entsteht eine prachtvolle rothe Lösung, welche vom Ungelösten durch Filtration getrennt wird, der Rückstand wird in ähnlicher Weise mehrmals mit Natronhydratlösung behandelt. Die rothen Flüssigkeiten lassen beim Erkalten braungelbe Flocken ausfallen; man sammelt diese auf einem Filter und wäscht gut aus. Durch einmalige Behandlung kann ein Produkt erhalten werden, dessen Schmelzpunkt bei 150—170° liegt.

Mit dieser Substanz wird dieselbe Behandlung ein zweites, drittes und wenn nöthig viertes Mal vorgenommen. Die nach Erkalten und Filtriren erhaltenen Lösungen sind stets noch intensiv roth gefärbt; sie enthalten neben schmierigen Produkten (die auf Säurezusatz als braune Flocken ausfallen) nicht unbedeutende Mengen der Nitroverbindung. Das aus Natronhydratlösung beim Abkühlen erhaltene ziegelrothe Pulver wird nun aus Eisessig umkrystallisirt; nach mehrmaliger Wiederholung gelingt es, ein Produkt von constantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Dieselbe Verbindung wird auch aus Methyldiphenylamin bereitet; es scheint hier jedoch eine so grosse Verdünnung mit Eisessig wie beim vorigen Versuche nicht nothwendig zu sein. Wir wandten bei unseren Operationen eine Lösung von 1 Thl. Methyldiphenylamin in 10—15 Thl. Eisessig an, arbeiteten im Uebrigen genau nach der obigen Vorschrift.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Methyldiphenylamin in Eisessiglösung mit Salpetersäure ein Nitrodiphenylamin und nicht ein Nitromethyldiphenylamin liefert, wie wir es nach früheren Untersuchungen übrigens bereits vermuthen durften¹⁾, prüften wir auch das Verhalten von Salpetersäure gegen Diphenylnitrosamin; auch hier hofften wir zu einem Nitrodiphenylamin zu gelangen und in der That hat sich unsere Voraussetzung bestätigt.

O. Witt²⁾ hat bereits angegeben, dass Nitrosodiphenylamin durch Salpetersäure in einen gelben Körper umgewandelt wird, ohne über Eigenschaften und Zusammensetzung desselben nähere Angaben zu machen. Wir bereiteten uns nach der Vorschrift von O. Witt grössere Mengen von Diphenylnitrosamin und behandelten die Substanz in Eisessiglösung mit Salpetersäure. 1 Theil Diphenylnitrosamin wurde ca. 10 Thl. Eisessig gelöst und in die erhitzte Lösung langsam 3—5 Theile Salpetersäure eingetragen; die Reaction verläuft bedeutend ruhiger als beim Nitriren von Diphenylamin und Methyldiphenylamin. Die Reactionsmasse liefert beim Eingiessen in Wasser einen schön gelb gefärbten Niederschlag, der nun, wie oben angegeben, weiter

¹⁾ Diese Berichte VII, 1399.

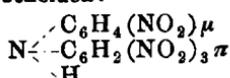
²⁾ O. Witt, Inauguraldissertation, Zürich 1875; diese Berichte VIII, 855.

durch Lösen in Natronlauge und Umkrystallisiren in Eisessig gereinigt wird. Sehr leicht und rasch erhält man eine beträchtliche Menge der reinen Substanz.

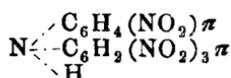
Eigenschaften. Aus Eisessig krystallisirt die aus den drei verschiedenen Ausgangsprodukten bereitete Nitroverbindung in genau gleich aussehenden gelben, durchsichtigen Nadeln oder Prismen, welche bei 192° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen an der Luft lebhaft aber ohne Explosion verbrennen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet für $\text{NC}_{12}\text{H}_7(\text{NO}_2)_4$	Gefunden.
C	41.26	41.34
H	2.00	2.11
N	20.06	19.86.

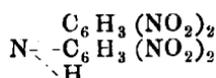
Es ist diese Verbindung ein Tetranitrodiphenylamin und somit isomer mit dem von Austen¹⁾ dargestellten Parapikrylmetanitrilanilin und Parapikrylparanitrilanilin. In ihrer Zusammensetzung wird sich unsere Verbindung von den Austen'schen Körpern vermuthlich durch symmetrische Vertheilung der NO_2 -Gruppen unterscheiden:



Parapikrylmetanitrilanilin.
Schmelzp. 205° .



Parapikrylparanitrilanilin.
Schmelzp. 216° .



neue Verbindung.
Schmelzp. 192° .

Von Alkohol wird der Körper mit gelber Farbe aufgenommen; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleiben schöne, gelbe Nadeln zurück. Ebenso ist die Verbindung löslich in Aether und Benzol, und krystallisirt aus den gesättigten Lösungen in Form von gelben Nadeln oder Prismen.

Verhalten gegen Alkalien. Aehnlich wie die Isomeren wird unsere Verbindung von Natrium- oder Kaliumhydrat beim Erhitzen mit prachtvoll scharlachrother Farbe gelöst; beim Erkalten scheiden sich rothbraune Flocken, oder wenn die zur Lösung verwendete Nitroverbindung rein war, feine Nadelchen aus, die möglicherweise ein Salz des Tetranitrodiphenylamins sein konnten. Es zeigte sich jedoch bald, dass im Niederschlag die Nitroverbindung (nicht ein Salz) enthalten war. In diesem Punkte unterscheidet sich die neue Verbindung somit wesentlich vom Hexanitrodiphenylamin, welches letzterer Körper bekanntlich sehr leicht beständige Salze liefert.

Beim Auswaschen des aus der alkalischen Lösung erhaltenen Niederschlages mit Wasser zeigt sich oft eine rasche Farbenveränderung, die dunkelrothbraune Masse wird plötzlich viel heller; es liess uns dies vermuthen, dass aus der, überschüssiges Alkali haltenden

¹⁾ Diese Berichte VII, 1248.

Lösung zunächst ein Salz von rothbrauner Farbe ausfällt, welches sich auf Wasserzusatz zersetzt und in die freie, gelbe Nitroverbindung umgewandelt wird.

Um den Einfluss des Wassers aufzuheben, wurde zur Herstellung der Lösung und zum Auswaschen absoluter Alkohol verwendet; es gelang jedoch nicht, eine salzartige Verbindung herzustellen.

Tetranitrodiphenylamin besitzt wie Hexanitrodiphenylamin färbende Eigenschaften; Seide und Wolle werden direct, ohne Anwendung von Beize, schön gelb gefärbt; die Nuancen, welche erhältlich sind, erinnern einigermaßen an die Farbentöne, die das Martiusgelb liefert. Der Anwendung dieses Körpers in der Färberei steht vor Allem entgegen die beinahe vollständige Unlöslichkeit in Wasser; die geringe Löslichkeit in Alkohol, Essigsäure, Alkalien.

Versuche das Tetranitrodiphenylamin in eine dem Acetyldiphenylamin und dem Acetyltetrabromdiphenylamin analoge Acetylverbindung umzuwandeln, hatten negativen Erfolg. Essigsäureanhydrit, Chloracetyl reagiren weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen am Rückfluss, noch beim Erhitzen unter Druck auf die Nitroverbindung ein.

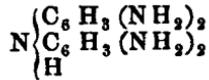
Ebenso wenig wirkt Brom bei gewöhnlichem Drucke auf die Eisessiglösung des Nitroproduktes.

Reduction des Tetranitrodiphenylamins. Während Hexanitrodiphenylamin durch Einwirkung von reducirenden Agentien eine tiefer gehende Zersetzung erleidet¹⁾ scheint dies bei der neuen Verbindung durchaus nicht der Fall zu sein. Wird Tetranitrodiphenylamin in ein schwach erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure portionenweise eingetragen, so löst sich die Nitroverbindung auf; aus der farblosen Flüssigkeit schiessen bei genügender Concentration durchsichtige Prismen aus, die aus einem Zinndoppelsalz bestehen. Durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Concentriren des Filtrats im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, erhält man das leicht lösliche, farblose, salzsaure Salz einer sehr veränderlichen Basis. Natronhydrat fällt die Basis aus der wässerigen Lösung des Salzes in beinahe weissen Flocken, die sich aber bei Berührung mit Luft sofort violett bis blauviolett färben.

Da der Reductionsprocess durchaus glatt zu verlaufen scheint, und Produkte einer tiefer eingreifenden Zersetzung: Triamidobenzol, Diamidobenzol, Anilin und Ammoniak nicht konstatiert werden konnten,

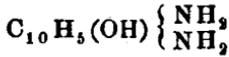
¹⁾ Vergleiche diese Berichte VII, 1401 und R. Gnehm, Inaugural-Dissertation, Zürich 1875, pag. 31. — Es wird durch Behandlung von Hexanitrodiphenylamin mit Zinn und Salzsäure in nicht unbedeutlicher Menge Ammoniak, neben schwarzbraunen Schmierien erhalten.

so halten wir es für nicht unwahrscheinlich, dass ein Tetraamidodiphenylamin von der Formel

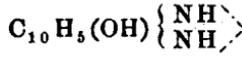


gebildet worden ist.

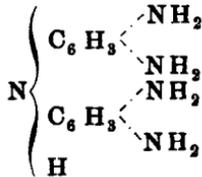
Die leichte Zersetzbarkeit eines derartigen Körpers durch den Sauerstoff der Luft wäre vielleicht in ähnlicher Weise zu erklären wie die Bildung von Biimidonaphtol aus Biamidonaphtol.¹⁾



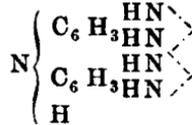
Biamidonaphtol.



Biimidonaphtol.



Tetraamidodiphenylamin.



Tetrimidodiphenylamin.

Es ist uns jedoch nicht gelungen, den einen, noch den andern Körper zu isoliren oder in eine analysirbare Verbindung umzuwandeln. Weder das schwefelsauré Salz, noch die Zinndoppelverbindung, in welcher Form Graebe und Ludwig²⁾ z. B. das sonst ebenfalls leicht zersetzbare Biamidonaphtol zur Analyse bringen konnten, zeigten sich in unserem Falle rein und beständig genug.

Verhalten des salzsauren Salzes der Basis in wässriger Lösung gegen einige Reagentien.

An der Luft färbt sich die Lösung roth violett.

Platinchlorid erzeugt eine dunkelviolette Färbung; nach einiger Zeit bildet sich ein dunkel gefärbter Niederschlag;

Eisenchlorid färbt die Lösung sofort dunkelviolett;

Zinnchlorid: nach einiger Zeit schmutzig braunroth;

Chromsäure: violett, schmutzig brauner Niederschlag;

Natriumnitrit: Im ersten Moment blau, dann roth und nach kurzer Zeit brauner Niederschlag. Führt man rasch in die blaue Lösung Seide ein, so wird dieselbe gefärbt. Wahrscheinlich hat sich derselbe Farbstoff gebildet, der auch mit Ammoniak (siehe unten) entsteht;

Chlorkalk: violett, dann brauner Niederschlag;

Jodlösung: dunkelviolett, schmutzigbrauner Niederschlag. Derselbe wird in Berührung mit Luft blau. (Siehe Verhalten gegen Ammoniak).

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. CXXXIV, 375; CLIV, 303.

²⁾ Graebe und Ludwig CLIV, 307.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der salzsauren Basis gegen Ammoniaklösung. Es entsteht im ersten Augenblicke nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zur wässrigen Lösung des Salzes ein beinah farbloser Niederschlag (wie beim Versetzen mit Natronlauge), in Berührung mit Luft aber tritt sofort Blaufärbung auf, der ursprüngliche Niederschlag wird vollständig gelöst und es resultirt eine tiefblaue Flüssigkeit. Seide oder Wolle können mit der Lösung blau gefärbt werden. Zusatz von ganz verdünnter Säure verändert weder die Lösung des Farbstoffes, noch die gefärbte Faser; concentrirtere Säure wandelt dagegen die blaue Lösung (und die blaue gefärbte Faser) in braunroth um. Der Farbstoff ist sehr leicht veränderlich, denn schon kurzes Verweilen der Lösungen an der Luft genügen, um gänzliche Zersetzung herbeizuführen; die Lösung wird nach und nach grünblau, schmutziggrün und setzt später dunkle, schwarze Flocken ab. Lässt man eine concentrirte, wässrige Lösung (durch Vertheilung auf grosse Oberfläche) bei gewöhnlicher Temperatur möglichst rasch eindunsten, so hinterbleibt ein Rückstand von prachtvollem Metallglanz; dieser Rückstand giebt mit Wasser eine blaue Lösung, welche wieder die Eigenschaften des Ausgangsmaterials besitzt. Erwärmt man aber die blaue ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbad während einiger Zeit, so zersetzt sich der blaue Farbstoff in eine gelbe Substanz, die ebenfalls und zwar schneller durch Erwärmen mit Natronlauge zu erhalten ist.

Wird beim Versetzen der Basis mit Ammoniak die Luft möglichst fern gehalten, so entsteht eine Art Kùpe; man erhält eine grünlichgelbe Flüssigkeit, in welcher grauliche Flocken (die Basis) suspendirt sind. Zutritt der Luft bewirkt sofort Blaufärbung und nach kurzer Zeit haben sich die Flocken gelöst.

Bei einem Versuche, Diphenylamin in alkoholischer Lösung zu nitriren, wurde als Hauptprodukt eine Substanz erhalten, welche von Tetra- sowohl, als von Hexa-Nitrodiphenylamin verschieden ist. Die Substanz, deren Zusammensetzung bis jetzt nicht ermittelt werden konnte, schmilzt über 200° und ist löslich in Alkohol und Eisessig.

Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrabromdiphenylamin.

Die Lösung von 1 Theil Tetrabromdiphenylamin (f. 182°) wird zum Kochen erhitzt und in dieselbe nach Entfernung der Flamme tropfenweise 1—2 Theile gewöhnlicher Salpetersäure eingetragen; es entweicht salpetrige Säure und Brom. Beim Erkalten scheiden sich aus der braunen Flüssigkeit Krystalle, ein Gemisch von verschiedenen Substanzen darstellend, aus. Durch Behandeln mit Alkohol, Eisessig und Natronhydratlösung sind die einzelnen Körper theilweise zu trennen. Die Natronlösung färbt sich beim Kochen mit dem Reac-

tionsprodukte roth, vermuthlich hat sich Tetramidodiphenylamin, welches spurweise entstehen konnte, darin gelöst. Extrahirt man die Krystallmasse mit Alkohol oder mit Eisessigsäure, so erhält man Produkte von sehr verschiedenem Schmelzpunkte. Aus diesen konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Substanz gewonnen werden, deren Schmelzpunkt ziemlich constant bei 209—210° gefunden ward. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für NC ₁₂ H ₆ (NO ₂) ₂ Br ₃ .	Gefunden.
Br	48.38	48.63
N	8.47	8.82.

Es wäre also die Verbindung: Dinitrotribromdiphenylamin von der Formel NC₁₂H₆(NO₂)₂Br₃. Aus Alkohol oder Eisessiglösung krystallisirt der Körper in schön glänzenden, flimmernden, gelbgefärbten Blättchen oder in Prismen.

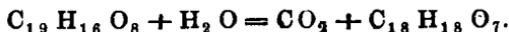
In Aether ist er mit röthlichgelber, in Benzin und Chloroform mit gelber Farbe löslich; von Ligoïn wird er nur spurweise aufgenommen. Auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt, schmilzt die Substanz zu einer gelben Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen tritt lebhaftere Verbrennung, unter Ausstossen von gelben Dämpfen, ein.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium, Polytechnikum.

345. O. Hesse: Ueber einige Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor längerer Zeit¹⁾ schied ich aus der Bartflechte (*Usnea barbata* Hoffm.), welche auf Chinarinden gewachsen war, eine gelbe Säure ab, welche ich Carbonusninsäure nannte mit Bezug darauf, dass diese Säure vielleicht unter geeigneten Bedingungen in Kohlensäure und Usninsäure zerfallen möchte:



Inzwischen wurde aber von Paternò²⁾ und H. Salkowski³⁾ darauf hingewiesen, dass die von mir für die Usninsäure aufgestellte Formel, welche Stenhouse⁴⁾ bestätigte, nicht richtig sein könne, weil die betreffenden Analysen fast durchgehends weniger Wasserstoff ergeben hätten, als diese Formel verlange. Damit würde denn auch die Richtigkeit der obigen Gleichung beziehungsweise die Formel der Carbonusninsäure beanstandet werden.

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. 137, 241.

²⁾ Jahresbericht f. Chemie 1875, 612.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1459.

⁴⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 155, 58.