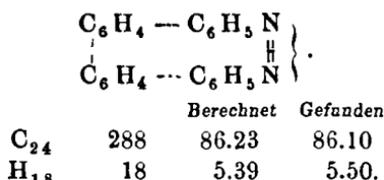


Es ergaben 0.2000 g Substanz 0.1000 g Wasser, entsprechend 5.50 pCt. Wasserstoff und 0.6314 g Kohlensäure, entsprechend 86.10 pCt. Kohlenstoff.



Die Identität des aus Natriumamalgam und Mononitrodiphenyl, sowie des durch trockne Destillation von Hydrazodiphenyl erhaltenen Azodiphenyls mit dem aus Hydrazodiphenyl und Eisenchlorid dargestellten wurde durch den Schmelzpunkt constatirt. Das bei der Destillation entstehende Amidodiphenyl zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt.

472. J. Zimmermann: Derivate des Paraamidodiphenyls (Xenylamins).

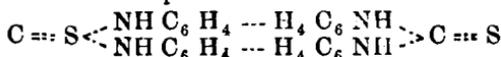
(Eingegangen am 28. Oktober.)

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidodiphenyl.

Im Jahre 1873 hatte J. Strackosch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzidin studirt und dabei einen Sulfoharnstoff erhalten, dem er folgende Constitution zuschrieb:



er liess es aber unentschieden, ob nicht, da man doch die Verschmelzung zweier Benzolgruppen im Benzidinmolekül annehmen müsse, jener einfachern Formel die complexere:



zu substituiren sei, da ja beide hinsichtlich ihrer procentischen Zusammensetzung vollkommen identisch sind. Dieser Sulfobenzidinharnstoff, der in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, liefert weder durch Behandlung mit Salzsäure, noch mit Phosphorsäureanhydrid ein Senföl.

Ich habe die Monoamidoverbindung des Diphenyls in derselben Richtung untersucht.

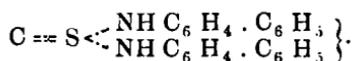
Löst man trocknes Amidodiphenyl in absolutem Alkohol, fügt Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss, sowie zur Beschleunigung der Reaktion einige Cubikcentimeter einer verdünnten Natronlauge hinzu und erhitzt mehrere Stunden am Rückflusskühler, so bemerkt man alsbald eine krystallinische Ausscheidung in der anfangs klaren Flüssigkeit,

während gleichzeitig Schwefelwasserstoff in Strömen entweicht. Man kann die Eiwirkung Tage lang andauern lassen, ohne dass es gelänge die Reaktion vollständig zu Ende zu führen. Der neu entstandene Körper wird abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen; die Mutterlauge, etwas eingedampft, setzt noch reichliche Mengen desselben Körpers ab. Versuche die neue Verbindung umzukrystallisiren scheiterten, da sie in fast sämmtlichen Lösungsmitteln unlöslich ist: Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol lösen sie nicht, in heissem Eisessig löst sie sich wenig, ohne indessen daraus zu krystallisiren. Der Körper wurde durch Auskochen mit Alkohol und wiederholtes Auswaschen mit Aether gereinigt; so behandelt stellt er farblose, glänzende Blättchen dar, die bei 228° schmelzen und in Aussehen und Geschmack lebhaft an das Sulfocarbanilid (Diphenylsulfoharnstoff) erinnern.

Di-Diphenylsulfoharnstoff.

Bei der Analyse ergaben 0.21 g Substanz 0.1034 g Wasser, entsprechend 5.44 pCt. Wasserstoff und 0.6044 g Kohlensäure, entsprechend 78.50 pCt. Kohlenstoff.

0.2 g Substanz ergaben bei der Schwefelbestimmung 0.13 g Baryumsulfat, entsprechend 8.70 pCt. Schwefel. Diese Zahlen entsprechen der Formel:



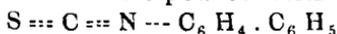
	Berechnet		Gefunden
C ₂₅	300	78.95	78.50
H ₂₀	20	5.26	5.44
S ₁	32	8.42	8.70.

Diphenylsenföl.

Destillirt man den Di-Diphenylsulfoharnstoff mit Phosphorsäureanhydrid, so geht erst bei ziemlich gesteigerter Temperatur ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus wasserfreiem Aether, worin die neue Verbindung sehr leicht löslich, umkrystallisirt, stellt dieselbe zolllange, weisse Krystallnadeln dar, die beim Stehen an der Luft sich allmählig gelb färben und einen allen Senfölen charakteristischen Geruch besitzen; der Schmelzpunkt liegt bei 58°.

Bei der Analyse ergaben 0.2120 g Substanz 0.09 g Wasser, entsprechend 4.71 pCt. Wasserstoff und 0.5740 g Kohlensäure, entsprechend 73.83 pCt. Kohlenstoff.

0.2146 g Substanz ergaben bei der Schwefelbestimmung 0.2370 g Baryumsulfat, entsprechend 15.18 pCt. Schwefel. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₃	156	73.93	73.83
H ₉	9	4.27	4.71

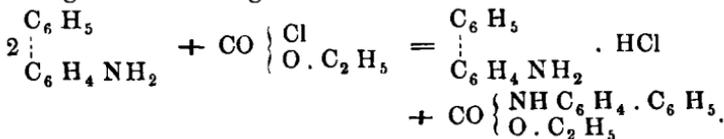
Dieses Senföl ist isomer mit dem von A. W. Hofmann ¹⁾ aus Schwefel und Phenylbenzamid jüngst erhaltenen Benzenylamidophenylmercaptan, einer Basis, welche er ursprünglich aus Phenylsenföl und Benzoylchlorid erhalten hatte und welcher nach den neuesten Untersuchungen die folgende Constitutionsformel zukommt:



Die relativ geringe Ausbeute an Diphenylsenföl gestattete nicht noch einige andere Derivate desselben, wie z. B. das halbgeschwefelte und geschwefelte Urethan, darzustellen.

Diphenylurethan.

Löst man Amidodiphenyl in wasserfreiem Aether und fügt tropfenweise Chlorkohlensäureäthyläther hinzu, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaftere Einwirkung statt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Beim Abdampfen des durch Filtriren vom ausgeschiedenen, salzsauren Amidodiphenyl getrennten Aethers bleibt das Diphenylurethan als schwach krystallinische Masse zurück, die, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schleimig erscheint, aus wasserfreiem Aether indessen farblose, bei 110° schmelzende, mikroskopisch kleine Nadelchen, die an der Luft sich bald rothbraun färben, darstellt.

Bei der Analyse wurden gefunden in 0.2440 g Substanz 0.1430 g Wasser, entsprechend 6.43 pCt. Wasserstoff und 0.67 g Kohlensäure, entsprechend 74.87 pCt. Kohlenstoff.

Der Formel $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$

entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₅	180	74.69	74.87
H ₁₅	15	6.22	6.43

Diphenylcyanat.

Destillirt man das Diphenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid, so geht bei ziemlich gesteigerter Temperatur eine wasserklare, nach

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 2359.

Cyanat riechende Flüssigkeit über, die alsbald zu einer Krystallmasse erstarrt.

Es ist zweckmässig nur mit kleinen Mengen des Diphenylurethans zu operiren und einen grossen Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid anzuwenden, um die Ausbeute an Diphenylcyanat entsprechend zu steigern. Es ist mir gleichwohl nicht gelungen, die gewünschte Substanz in solcher Menge zu erhalten, dass ich einige Derivate davon hätte darstellen, oder die Substanz selbst hätte reinigen können. Durch Umkrystallisiren der neuen Verbindung aus Wasser, oder Alkohol wäre dieselbe gewiss in Di-Diphenylharnstoff resp. in Diphenylurethan verwandelt worden; aus wasserfreiem Aether, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in Form kleiner, an der Löffel röthlich werdender Nadelchen. Ich habe trotz vielfachen Umkrystallisirens das Produkt nie ganz rein bekommen können und nur annähernde analytische Zahlen erhalten, die jedoch unzweifelhaft auf ein Diphenylcyanat hinweisen.

Phenylphenylglycocoll.

Das interessante Verhalten der Aminbasen zu halogenmonosubstituirten Essigsäuren liess es wünschenswerth erscheinen, auch das Amidodiphenyl nach dieser Richtung hin zu studiren. Es schien das um so mehr von Interesse, da sich ja das Amidodiphenyl als ein phenylirtes Anilin auffassen lässt und da vor erst kurzer Zeit die Einwirkung eines durch Brom substituirtes Anilins des Parabromanilins auf Monochloressigsäure zur Bildung eines Bromphenylglycocolls ¹⁾ geführt hatte.

Bringt man 2 Moleküle Amidodiphenyl mit einem Molekül Monochloressigsäure zusammen (beide in ätherischer Lösung) und digerirt auf dem Wasserbade, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblich gefärbte Krystallmasse von monochloressigsäurem Amidodiphenyl zurück. Fügt man ~~kochendes~~ Wasser hinzu und kocht nur ganz kurze Zeit über freiem Feuer, so scheidet sich, nachdem man heiss filtrirt hat, beim Erkalten eine vollkommen weisse Krystallmasse ab, die, wenn man von reinen Produkten ausgegangen ist, sofort in reinem Zustande erhalten wird. Der neuentstandene Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, woraus er in Form wohlausgebildeter, farbloser Blättchen krystallisirt.

Bei der Analyse wurden gefunden in 0.1880 g Substanz 0.1020 g Wasser, entsprechend 6.01 pCt. Wasserstoff und 0.51 g Kohlensäure, entsprechend 73.98 pCt. Kohlenstoff. Die Formel



verlangt folgende Werthe:

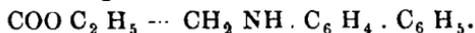
¹⁾ M. Dennstedt, diese Berichte XIII, 236.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	74.01	73.98
H ₁₃	13	5.73	6.01.

Phenylphenylenglycocolläthyläther.

Erhitzt man zwei Moleküle Amidodiphenyl mit einem Molekül Monochloressigsäureäthyläther, so findet alsbald Einwirkung statt; die ganze Masse erstarrt; zur Reinigung krystallisirt man den gebildeten Körper aus verdünntem Alkohol um, woraus er in Form weisser, bei 95° schmelzender, verfilzter Nadeln krystallisirt. Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Formel des Phenylphenylenglycocolläthyläthers entsprechen.

Es ergaben 0.2100 g Substanz 0.1300 g Wasser, entsprechend 6.86 pCt. Wasserstoff und 0.5800 g Kohlensäure, entsprechend 75.31 pCt. Kohlenstoff. Diese Ergebnisse führen zu der Formel:



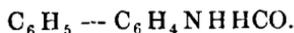
	Berechnet		Gefunden
C ₁₆	192	75.29	75.31
H ₁₇	17	6.67	6.86.

Formylamidodiphenyl.

Nachdem A. W. Hofmann¹⁾ im Jahre 1866 die zuerst von Gerhardt²⁾ aus oxalsaurem Anilin dargestellte Formylverbindung des Anilins, das Formanilid durch einfache Digestion von Ameisensäureäthyläther und Anilin erhalten hatte, hielt ich es für angezeigt zu untersuchen, ob auch das Amidodiphenyl sich analog verhalten würde. Digerirt man Amidodiphenyl mit Ameisensäureäthyläther im geschlossenen Rohr einige Stunden bei 100°, so findet man nach dem Erkalten den Röhreninhalt vollständig erstarrt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck; nach wiederholtem Umkrystallisiren des neugebildeten Körpers aus verdünntem Alkohol, oder aus Wasser, erhält man farblose, mikroskopische Nadeln, die constant bei 172° schmelzen, leicht löslich sind in Äther, schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Wasser.

Die Analyse liess den Körper als Formylamidodiphenyl erkennen.

Es ergaben nämlich 0,2190 g Substanz 0,1160 g Wasser, entsprechend 5.79 pCt. Wasserstoff und 0.6360 g Kohlensäure, entsprechend 79.18 pCt. Kohlenstoff.



	Berechnet		Gefunden
C ₁₃	156	79.19	79.18
H ₁₁	11	5.58	5.79

1) A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chemie 1866, S. 165, Anm.

2) Gerhardt, Traité de chim. organ., Bd. III, S. 89.

Ich habe versucht aus dem Formylamidodiphenyl durch Wasserentziehung mittels anhydrischer Phosphorsäure die Isonitrilverbindung des Diphenyls, entsprechend der Formel



darzustellen, bin aber dabei zu keinem positiven Resultate gekommen, obgleich bei der Destillation von Chloroform und alkoholischer Kalilauge mit Amidodiphenyl der für die Isonitrilverbindungen so charakteristische, penetrante Geruch und Geschmack unverkennbar auftraten,

Benzoylamidodiphenyl.

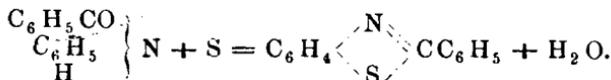
Die Benzoylverbindung des Amidodiphenyls ist zuerst von H. Lüddens¹⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amidodiphenyl dargestellt worden. Ich habe mir diese Verbindung auf gleiche Weise dargestellt und fand die Angaben bestätigt bis auf den Schmelzpunkt, der, zu 226° angegeben, nach meinen Beobachtungen erst bei 230° liegt. Die Analyse stellte die Reinheit der Substanz ausser Zweifel. Es ergaben 0.2070 g Substanz 0.1050 g Wasser, entsprechend 5.60 pCt. Wasserstoff und 0.6330 g Kohlensäure, entsprechend 83.38 pCt. Kohlenstoff. Die Formel



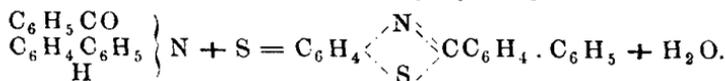
verlangt folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₉	228	83.52	83.38
H ₁₅	15	5.49	5.60

H. Lüddens hatte durch Nitriren des Benzoylamidodiphenyls und darauf folgende Reduktion eine Anhydrobase erhalten; meine Absicht war es, analog der von A. W. Hofmann jüngst entdeckten, eigenthümlichen Einwirkung von Schwefel auf Phenylbenzamid, auch die bei der Wechselwirkung zwischen Schwefel und Benzoylamidodiphenyl in Aussicht gestellte Verbindung näher zu untersuchen, um eventuell zu einem phenylirten Benzenylamidophenylmercaptan zu gelangen.



Benzenylamidophenylmercaptan



Phenylbenzenylamidophenylmercaptan

Ich habe in der That ein neues Produkt aus der Schmelze von Benzoylamidodiphenyl mit Schwefel isoliren können, das sich durch

¹⁾ H. Lüddens, diese Berichte VIII, 870.

den Schmelzpunkt (158°) wesentlich vom Ausgangsprodukt unterschied; auch die Abspaltung von Wasser war deutlich wahrnehmbar, doch genügte die Menge der gewonnenen Substanz nicht, um durch die Elementaranalyse den Beweis zu führen, dass sich wirklich das gewünschte Mercaptan gebildet hatte.

473. C. Böttinger: Ueber die Bildungsweise der Uvinsäure (Pyrotitarsäure).

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Oktober.)

Die reichlichste Ausbeute an Uvinsäure ¹⁾ habe ich erhalten, indem ich Brenztraubensäure mit einer gewissen Menge Barythydrat und so viel Wasser versetzte, dass die noch stark saure Flüssigkeit bei 140° sott. Die Uvinsäure ist nicht das einzige Produkt dieser Reaktion, neben derselben werden vielmehr noch Kohlensäure, Essigsäure und Brenzweinsäure erzeugt. Die Bedingungen, unter welchen die Uvinsäure entsteht, sind unverkennbar ähnlich denen, welche bei der Perkin'schen Reaktion obwalten (Aldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsäures Natron) und in Folge dieser von mir erkannten Ähnlichkeit fand ich mich veranlasst mit der Brenztraubensäure die Perkin'sche Reaktion auszuführen. Der Versuch entsprach leider nicht den Erwartungen; aus 30 g Brenztraubensäure hatte ich nur einige Centigramm Uvinsäure ²⁾ gewonnen. Dieses ungünstige Resultat bedingte der Umstand, dass ich zur Zeit, als ich den Versuch ausführte, die Details der Perkin'schen Reaktion nicht kannte.

Wird das Gemisch von 1 Gewth. Brenztraubensäure, 1 Gewth. trockenem Natriumacetat und 2 Gewth. Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 140° erhitzt, das dunkle Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die gelbgefärbte wässrige Flüssigkeit, auf der viel Oel schwimmt, so lange mit Soda gekocht, bis das Oel verschwunden ist und die Flüssigkeit hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, so erhält man Uvinsäure in reichlicherer Menge (20 pCt. und mehr vom Gewicht der Brenztraubensäure). Ich bemerke noch, dass die Lösung einer Spur Uvinsäure in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine dunkelkirschrothe Farbe ³⁾ annimmt und dass Chloracetyl bei 100° auf Uvinsäure nicht einwirkt.

München, 25. Oktober 1880.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 149.