

Röhren sehr starken Druck und es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Das Chinolin ist fast vollständig in eine voluminöse, kupferbraune Masse verwandelt, die sehr stark nach Schwefelwasserstoff riecht und an der Luft sich rasch dunkel färbt. Dieselbe ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., unlöslich in Wasser; sie wird auch von verdünnten Säuren zu einer röthlichen Lösung aufgenommen, und aus der salzsauren Lösung lässt sich ein schönes, hochrothes Platindoppelsalz erhalten. — Auch die eingehende Verfolgung dieses Gegenstandes behalten wir uns vor.

Freiburg, den 25. März 1882.

**164. Eug. Lellmann: Zur Kenntniss des Diphenylamins und des Paraditolyamins.**

[Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Göttingen.]

(Eingegangen am 28. März.)

Bekanntlich liefern die Anilide und vorzüglich das Benzanilid bei der Nitrirung wesentlich Ortho- und Paranitroderivate, während Paratoluide nur Orthonitroverbindungen geben. Ich habe das Verhalten der aromatischen Imidbasen, des Diphenylamins und des Paraditolyamins in dieser Hinsicht untersucht und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Das Benzoylderivat des Diphenylamins  $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$  liefert je nach der Stärke der Nitrirung eine Mono- und zwei Dinitroverbindungen, und zwar entsteht im ersten Fall Benzoylparamononitrodiphenylamin und im zweiten Benzoylorthodinitrodiphenylamin und Benzoylparadinitrodiphenylamin. Sieht man das Benzoyldiphenylamin als ein Benzanilid an, in welchem der Wasserstoff der Amidgruppe durch einen Phenylrest ersetzt ist, so ergibt sich, dass letzterer den Charakter der Verbindung so verändert, dass sich bei der Einführung einer Nitrogruppe nur das Paraderivat bildet, während bei stärkerer Nitrirung Isomeriefälle auftreten, indem Diortho- und Diparanitroverbindungen entstehen. Dagegen wurde bei der Einführung von zwei Bromatomen in das Benzoyldiphenylamin das Auftreten isomerer Verbindungen nicht beobachtet. Beim Nitriren von Benzoylparaditolyamin wurden, wie vorauszusehen war, nur Orthonitroverbindungen gebildet.

Die Versuche finden sich im Nachstehenden beschrieben.

Benzoylmononitrodiphenylamin,  $C_6H_5CONC_6H_5 \cdot C_6H_4NO_2$ .

Benzoyldiphenylamin, welches durch Einwirkung gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Diphenylamin erhalten war, löst sich in mässig starker rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Mono-

nitroprodukt, welches sich bei Wasserzusatz flockig abscheidet. Da jedoch je nach der Concentration der Säure oft ein Theil des eingetragenen Produktes gar nicht oder zu stark nitriert wird, so empfiehlt es sich, folgende Methode einzuschlagen, welche das Benzoylmononitrodiphenylamin sehr glatt liefert.

Zu einer Lösung von 10 g Benzoyldiphenylamin in 100 g Eisessig lässt man tropfenweise unter gutem Umschütteln 50 g rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.53 fließen; da bei der Vermischung der beiden Flüssigkeiten sich viel Wärme entwickelt, so muss gekühlt werden. Nachdem die angegebene Menge Salpetersäure hinzugefügt ist, lässt man noch eine Zeit lang stehen und fällt dann mit Wasser. Die ausgeschiedenen gelben Flocken werden filtrirt, abgepresst und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Benzoylmononitrodiphenylamin in citronengelben Prismen aus, welche auch nach mehrfachem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt  $129^{\circ}$  behielten. Die Verbindung ist schwer löslich in Petroleumäther, leichter in Alkohol und Eisessig und zerfliesslich in Benzol.

Die Analyse bestätigte die Richtigkeit der angegebenen Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O_3$
C	71.58	71.70 pCt.
H	4.83	4.40 »
N	9.03	8.81 »
O	—	15.09 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig bildete sich ein Körper, der aus Alkohol in röthlichen Nadeln krystallisirte. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die vorauszuhende Formel  $C_6H_5CONC_6H_5 \cdot C_6H_4NH_2$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$
N	9.73	9.72 pCt.

Hätte hier eine Orthoverbindung vorgelegen, so hätte sich, wie in der nachstehenden Abhandlung gezeigt werden wird, durch Wasser-

austritt eine Anhydrobase von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{ bilden}$$

müssen. Ein Vorgang dieser Art wurde jedoch nicht beobachtet.

#### Paranitrodiphenylamin, $NH \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_4NO_2$ .

Das Benzoylnitrodiphenylamin löst sich mit scharlachrother Farbe in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung; bei Wasserzusatz fällt ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach wiederholtem Umkrystallisiren

aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen sich abscheidet, die constant bei  $133^{\circ}$  schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Analyse ergab nachstehendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$
C	67.41	67.29 pCt.
H	4.92	4.67 »
N	13.21	13.09 »
O	—	14.95 »
		100.00 pCt.

Dieses Nitrodiphenylamin ist offenbar identisch mit dem von Witt<sup>1)</sup> aus Nitrosonitrodiphenylamin erhaltenen, für welches der Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  angegeben wird. Nietzki und Witt<sup>2)</sup> weisen an anderer Stelle nach, dass durch Reduktion dieses Nitrokörpers Paramidodiphenylamin gebildet wird. Diese Thatsache steht mit den oben angeführten Beobachtungen in gutem Einklange.

#### Benzoyldinitrodiphenylamine.

Trägt man Benzoyldiphenylamin in rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 ein, so scheiden sich bei Zusatz von Wasser Dinitroprodukte aus. Der rohe Nitrokörper löst sich schwer in Alkohol und schmilzt unter der erwärmten Lösung theilweise zusammen. Die ersten alkoholischen Auszüge lieferten beim Erhitzen mit Kaliumhydroxydlösung und nachherigem Ausfällen mit Wasser einen rothen, flockigen Niederschlag, während die späteren Auszüge bei derselben Behandlungsweise einen gelben, flockigen Körper abschieden. Diese Beobachtungen mussten die Vermuthung erregen, dass hier wenigstens zwei isomere Verbindungen vorlagen. Nach einer langen Reihe von Versuchen erwies sich Benzol vom Siedepunkt  $80-85^{\circ}$  als geeignetes Trennungsmittel der beiden isomeren Nitroverbindungen.

Das wohl getrocknete rohe Nitroprodukt wird auf dem Filter so lange mit kaltem Benzol ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit, welche Anfangs stark braun erscheint, nur noch schwach gelb gefärbt ist. Bei diesem Verfahren geht, wie sich später zeigte, das Benzoylorthodinitrodiphenylamin in Lösung, während die Paraverbindung zurückbleibt. Von der Orthoverbindung destillirt man das Benzol ab, dessen letzte Antheile man am besten mit Wasserdämpfen übertreibt. Das Benzoylorthodinitrodiphenylamin bleibt auf diese Weise als ein brauner, lackartiger Körper zurück, der unter siedendem Wasser zu einem schweren Oele zusammenschmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 757.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XII, 1399.

Es entstehen annähernd gleiche Mengen von Ortho- und Paraverbindung. Hofmann<sup>1)</sup>, welcher ebenfalls die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzoyldiphenylamin studirte, hat die Bildung isomerer Nitrokörper übersehen und nur das Paraderivat angeführt.

Benzoylparadinitrodiphenylamin,  $C_6H_5CON(C_6H_4NO_2)_2$ .

Löst man den oben erwähnten auf dem Filter verbliebenen Rückstand in heissem Benzol, so krystallisirt noch vor dem völligen Erkalten das Benzoylparadinitrodiphenylamin in stark lichtbrechenden, gelben Krystallen aus, welche von Barner<sup>2)</sup> einer krystallographischen Untersuchung unterworfen sind.

Dieselben gehören dem monoklinen System an. Achsenverhältniss:  $a : \bar{b} : c = 1.4582 : 1 : 1.01295$ ,  $\beta = 67^\circ 58' 11''$ . Formen  $\infty P$ ;  $-P$ ;  $OP$ ; selten  $\frac{1}{2}P$  und  $\infty P \infty$ . Ebene der optischen Axen  $\infty P \infty$ . Fundamentalmessungen:

$\infty P : \infty P = 107^\circ 0' 46''$  orthodiagonaler Hauptschnitt

$-P : -P = 112^\circ 53'$

$\infty P : -P = 144^\circ 58' 42''$  anliegend.

Die Winkelverhältnisse zeigten wohl wegen der schnellen Ausbildung der Krystalle nicht unbeträchtliche Schwankungen.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und schmilzt bei  $224^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{13}N_3O_5$
C	62.59	62.81 pCt.
H	3.90	3.58 »
N	11.94	11.57 »
O	—	22.04 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Paradinitrodiphenylamin,  $NH(C_6H_4NO_2)_2$ .

Die vorige Verbindung löst sich mit dunkelrother Farbe in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung auf; bei Wasserzusatz fällt ein gelber, flockiger Körper, der aus Alkohol in gelben Nadeln mit blauem Reflex krystallisirt und bei  $216^\circ$  schmilzt. Das so erhaltene Paradinitrodiphenylamin ist ohne Zweifel identisch mit dem von Witt aus Nitrosodinitrodiphenylamin dargestellten, für welches der Schmelzpunkt  $214^\circ$  angegeben wird. Hofmann hat diese Verbindung ohne Zweifel unter Händen gehabt, derselbe macht jedoch keine Angaben über den Schmelzpunkt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 166.

<sup>2)</sup> Dissertation, Göttingen 1882.

Die Analyse bestätigt die Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$
C	55.27	55.59 pCt.
H	3.80	3.48 »
N	16.31	16.22 »
O	—	24.71 »
		100.00 pCt.

Benzoylorthodinitrodiphenylamin,  $C_6H_5CON(C_6H_4NO_2)_2$ .

Es ist mir nicht gelungen, diese Verbindung in einem völlig reinen Zustande zu erhalten. Der braune lackartig aussehende Körper, wie derselbe nach der Entfernung des Benzols, in welchem er gelöst war, zurückbleibt, wurde häufig aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig, Petroleum umkrystallisirt, schied sich jedoch immer wieder als Kruste oder in kugeligen Aggregaten ab; die analytisch erhaltenen Zahlen differirten um 2—3 pCt. Ich versuchte daher durch Benzoylirung des nachstehend beschriebenen Orthodinitrodiphenylamins den Körper rein zu erhalten. Zu dem Zwecke wurde die genannte Verbindung in chemisch reinem Zustande bei  $250^0$  im geschlossenen Rohre mit einem grossen Ueberschuss von Benzoylchlorid einige Stunden lang erhitzt; die Anwendung einer so hohen Temperatur ist nicht zu vermeiden, da sonst keine Einwirkung eintritt. Nach dem Erkalten erschien der Röhreninhalt zum Theil krystallinisch erstarrt; derselbe wurde mit Sodalösung auf dem Wasserbade behandelt, um den Ueberschuss von Benzoylchlorid zu entfernen. Hierbei schmolz das Produkt zu einem schweren Oele zusammen und verhielt sich bei dem Versuche, es durch Umkrystallisiren zu reinigen, genau wie das auf anderem Wege erhaltene Benzoylorthodinitrodiphenylamin. Bei einem zweiten Versuche wurde das überschüssige Benzoylchlorid mit Alkohol entfernt und der gebildete Benzoësäureäther mit Wasserdämpfen abdestillirt; das Resultat war jedoch gleich ungünstig. Drei Stickstoffbestimmungen des so erhaltenen braunrothen Körpers lieferten im Durchschnitt 10.62 pCt. Stickstoff, während die Formel 11.57 pCt. verlangt.

Orthodinitrodiphenylamin,  $NH(C_6H_4NO_2)_2$ .

Benzoylorthodinitrodiphenylamin löst sich beim Erwärmen mit dunkelrother Farbe in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, welche beim Wassersatz einen ziegelrothen Niederschlag absetzt. Derselbe ist nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein und wird auf diese Weise in ziegelrothen, verfilzten Nadelchen erhalten, die bei  $219$  bis  $220^0$  schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Witt hat aus dem Nitrosodinitrodiphenylamin

ein Dinitrodiphenylamin erhalten, welches bei 211.5° schmilzt und mit dem von mir dargestellten wohl identisch ist.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$
C	55.41	55.59 pCt.
H	3.70	3.48 »
N	16.45	16.22 »
O	—	24.71 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Benzoylbibromdiphenylamin,  $C_6H_5CON(C_6H_4Br)_2$ .

Löst man Benzoyldiphenylamin in Eisessig und versetzt mit der berechneten Menge Brom, welches mit etwas Eisessig verdünnt ist, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab; die abgessene Lauge liefert bei Wasserzusatz noch eine reichliche Abscheidung von weissen Flocken. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man aus beiden Antheilen denselben in schimmernden, farblosen Blättern krystallisirenden Körper, der durch die Analyse als Benzoylbibromdiphenylamin charakterisirt wurde.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{19}H_{13}Br_2NO$
Br	37.63	37.10	37.12 pCt.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Eisessig und schmilzt bei 142°.

Bibromdiphenylamin,  $NH(C_6H_4Br)_2$ .

Bei der Behandlung der vorigen Verbindung mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung erhält man Bibromdiphenylamin, welches aus heissem Alkohol in glänzenden Prismen krystallisirt, die bei 107° schmelzen und sich in Alkohol und Eisessig leicht lösen. Die Formel wird durch die Analyse bestätigt:

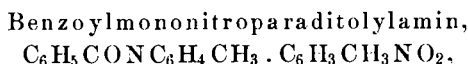
	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9Br_2N$
Br	49.13	48.93 pCt.

Anhangsweise sei noch das durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Diphenylamin entstehende

Phtalyldidiphenylamin,  $C_6H_4C_2O_2[N(C_6H_5)_2]_2$ ,

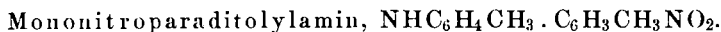
angeführt. Dasselbe ist ein farbloser, gut krystallisirender Körper, der bei 238° schmilzt, sich schwer in Alkohol, leichter in Benzol löst. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er in grossen Prismen. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{24}N_2O_2$
N	6.22	5.98 pCt.



lässt sich am leichtesten erhalten, wenn man als Verdünnungsmittel der rauchenden Salpetersäure Eisessig verwendet und dabei folgendermassen verfährt. Zu einer Lösung von 3 g Benzoylditolyamin in 40 g Eisessig lässt man unter guter Abkühlung 20 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.53, welche mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist, tropfenweise zufließen, überlässt die Flüssigkeit noch eine Zeit lang der Ruhe und fällt sodann mit Wasser aus. Den ausgeschiedenen, gelben Niederschlag löst man in heissem Alkohol und erhält beim Abkühlen das Benzoylmononitroparaditolyamin sofort rein. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Eisessig und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in strahlig vereinten, gelben Prismen, die bei 167° schmelzen. Die Analyse bestätigt die Richtigkeit der Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{15}N_2O_3$
C	72.69	72.84 pCt.
H	5.71	5.20 »
N	8.41	8.09 »
O	—	13.87 »
		100.00 pCt.



Behandelt man die vorige Verbindung in bekannter Weise mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, so erhält man Mononitroparaditolyamin, welches aus Alkohol in rothen Blättern krystallisirt; dieselben sehen dem Azobenzol sehr ähnlich, lösen sich leicht in den meisten Lösungsmitteln und schmelzen bei 85°. Dass diese, sowie die vorige Verbindung Orthoderivate sind, findet sich in der nachstehenden Abhandlung nachgewiesen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$ .
N	11.90	11.57 pCt.

#### Dinitroderivate des Paraditolyamins.

Benzoylparaditolyamin löst sich unter Freiwerden von viel Wärme in starker, rauchender Salpetersäure; bei Wasserzusatz fällt ein hochrother, flockiger Niederschlag aus, der bei dem Versuche, denselben durch Umkrystallisiren zu reinigen, sich gerade so verhielt, wie das oben beschriebene, analoge Benzoylorthodinitrodiphenylamin.

Aus diesem Grunde habe ich nur das mit alkoholischer Kaliumhydroxyd-lösung entstehende Zersetzungsprodukt analysirt und gefunden, dass demselben die Formel des Dinitroparaditolyamins zukommt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen vom Schmelzpunkte 191°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_4$
N	14.30	14.63 pCt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich versucht habe, durch Oxydation des Acetylparaditolyamins eine Diphenylaminparadicarbonsäure zu erhalten; die diesbezüglichen Untersuchungen sind jedoch noch zu keinem Abschlusse gelangt.

### 165. Eug. Lellmann: Ueber eine neue Klasse von Amidinen.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Göttingen.]

(Eingegangen am 28. März.)

Vom Benzimidamid,  $C_6H_5C.NH.NH_2$ , leiten sich durch Substitution der Wasserstoffatome in der Imido- und Amidogruppe durch Phenyl- oder Tolyreste eine Anzahl von Basen ab, die von Bernthsen zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht sind. Zu dieser Klasse von Verbindungen, für welche der Name Amidine üblich ist, gehören auch die von Hübner dargestellten Anhydrobasen, welche als ein Benzimidamid aufzufassen sind, in welchem ein Wasserstoff der Amidogruppe und dasjenige der Imidogruppe durch einen Phenylen- oder Tolylenrest vertreten sind. Sowohl in den von Bernthsen wie von Hübner untersuchten Basen ist noch eine Imidogruppe vorhanden, deren Wasserstoffatom bis jetzt noch nicht durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt wurde.

Um zu Verbindungen dieser Art zu gelangen, erschien es am einfachsten, statt vom Anilin vom Diphenylamin auszugehen, jedoch liefert das Benzoylderivat desselben, wie aus der vorigen Abhandlung erhellt, kein Orthomononitroprodukt. durch dessen Reduktion unter Wasserabspaltung eine derartige Base hätte entstehen können. Mit dem gewünschten Erfolge verwendet man jedoch das Paraditolyamin als Ausgangsprodukt. Die Benzoylverbindung desselben liefert, unter geeigneten Bedingungen nitritt, ein Benzoylorthonitroditolyamin; dieses unterwarf ich der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Die fein verriebene Verbindung wurde in ein Gefäss, welches Zinn und Salzsäure enthielt, unter mässigem Erwärmen eingetragen. Anfangs geht die Reduktion verhältnissmässig leicht vor sich, verlangsamt sich