

Mit Alkali zersetzt, liefert dasselbe die freie Base als schwach gelb gefärbtes Oel, welches im luftleeren Raum unzersetzt destillirt, in einer Kältemischung nicht erstarrt und einen charakteristischen, stechenden Geruch besitzt.

Löst man die Base in wenig Alkohol und fügt einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zu, so scheidet sich auf vorsichtigem Zusatz von Aether das saure Sulfat in farblosen Nadeln ab.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$
S	13.4	13.7 pCt.

Beim Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid liefert die Base eine Acetylverbindung, welche beim Abdampfen der Lösung mit Alkohol als fast farbloses, in der Kälte erstarrendes Oel zurückbleibt. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt bildet dieselbe seideglänzende Nadeln, welche bei 76—77° schmelzen.

Dieses Acetylorthoamidoacetophenon ist nach einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. A. Baeyer an Hrn. Emil Fischer identisch mit einer Verbindung, welche die HHrn. Baeyer und Bloem schon früher aus Orthoamidoacetylen dargestellt, aber noch nicht beschrieben haben.

Die Untersuchung des Orthonitroacetophenons wird fortgesetzt.

#### 420. Conrad Laar: Ueber die Anwendung von Diphenylamin und Anilin in der qualitativen Analyse.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. August.)

Die Farbenerscheinungen, welche eine Reihe organischer Basen unter dem Einfluss oxydirender Agentien zeigen, sind zur Erkennung der ersteren bekanntlich ein wichtiges Hilfsmittel; dagegen pflegt man denselben zum Nachweis der anorganischen, oxydirenden Substanzen andererseits nur in denjenigen Fällen einen grösseren Werth beizumessen, in welchen keine direkten Fällungsmittel zur Verfügung stehen. Derartigen Verhältnissen begegnen wir in erster Linie bei der Salpetersäure und der Chlorsäure.

So sind für die Nitrate (und Nitrite) das Brucin, Diphenylamin und Anilin als Reagentien eingeführt. Hofmann<sup>1)</sup>, der Entdecker des Diphenylamins, beobachtete zuerst die Farbenreaktion, welche diese Base mit Salpetersäure giebt, und E. Kopp<sup>2)</sup>, dann

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 160.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 284.

R. Böttger<sup>1)</sup> benutzten dieselbe zum Nachweis, resp. zur approximativen Bestimmung dieser, sowie der salpetrigen Säure. Das Anilin wurde von C. D. Braun<sup>2)</sup> als Reagens auf dieselben vorge schlagen.

Auch zum Nachweis von Chloraten ist, nach Böttger<sup>3)</sup>, das Anilin geeignet, welchem, vor nunmehr bald einem halben Jahrhundert, schon Runge wegen seines Verhaltens gegen Chlorkalk den Namen »Kyanol« beigelegt hatte. Ebenso geben dieselben mit Brucin, wie Reichardt<sup>4)</sup> erwähnt, eine ähnliche Reaktion wie die Salpetersäure. — Das Diphenylamin ist noch nicht als Reagens auf Chlorsäure in Gebrauch gekommen; es liegt allerdings eine kurze Notiz von Merz und Weith<sup>5)</sup> vor, welche beobachteten, dass die Sulfonsäure desselben mit chlorsaurem Kali auch in starker Verdünnung eine violette Färbung erzeugt. Immerhin erschien es mir, der Vollständigkeit halber, wohl der Mühe werth, das Verhalten der Base selbst in dieser Richtung einer näheren Prüfung zu unterziehen: ich fand, dass dieselbe, wie voranzusehen, mit Chlorsäure sich intensiv blau färbt.

Im Anschluss an die zur Ermittlung der Bedingungen dieser Reaktion angestellten Versuche prüfte ich dann auch das Verhalten der der Chlorsäure sich anreihenden Halogensauerstoffsäuren, sowie anderer, oxydirend wirkender Verbindungen nicht nur dem Diphenylamin, sondern auch dem Anilin gegenüber, welche Basen, schon in Anbetracht ihrer leichten Zugänglichkeit, für die Zwecke der Analyse besonders geeignet scheinen.

### I. Die Chlorsäurediphenylaminreaktion.

Was zunächst die Lösung des Diphenylamins anbetrifft, so ist dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure zu bewirken; eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure<sup>6)</sup> ist wenig empfindlich, und dasselbe gilt von der mit concentrirter Salzsäure hergestellten Lösung.

Die Concentration des Diphenylamins muss der des Chlorats ungefähr parallel gehen, da die stärkeren Lösungen des ersteren sehr

<sup>1)</sup> N. Rep. Pharm. XXIV, 356.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. VI, 71.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. VIII, 455.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. IX, 214.

<sup>5)</sup> Diese Berichte V, 283; VI, 1512.

<sup>6)</sup> Eine solche, in der Wärme bereitete Lösung, welche nur 1 pCt.  $C_{12}H_{11}N$  enthielt, blieb nach dem Erkalten klar, schied aber beim Umschütteln eine reichliche Krystallisation von Nadelchen des Sulfats aus. — Die von Schmidt (Lehrb. d. pharmaceut. Chem. I, 234) angegebene Lösung lässt sich des zersetzenden Einflusses des Wassers wegen gar nicht darstellen.

verdünnten des letzteren gegenüber nicht empfindlich genug sind, während andererseits bei Anwendung sehr schwacher Diphenylamin- und concentrirter Chloratlösung die Erscheinung ebenfalls undeutlich oder doch durch das Auftreten von Roth oder Orange gestört wird. Für Chloratlösung mit 1 bis 0.1 pCt.  $\text{HClO}_3$  wendet man zweckmässig 1 procentige, für solche mit 0.01 bis 0.001 pCt.  $\text{HClO}_3$  0.1 procentige Lösungen der Base an; bei noch grösserer Verdünnung giebt nur eine etwa 0.01 procentige oder die noch schwächere, von Kopp vorgeschlagene Lösung, welche in 10 ccm 1 mg  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$  enthält, deutliche Farbenreaktionen.

Man stellt den Versuch entweder in grösserem Maassstabe in einem weiten Reagenrohr oder in kleinerem auf einem Uhrglase an. In ersterem Falle übergiesst man etwa 10 ccm der Diphenylaminlösung mit 1 ccm Chloratlösung (im Verhältniss weniger von der ersteren anzuwenden, ist nicht zu empfehlen); es färbt sich dann zunächst die Grenzzone und beim Umschütteln die ganze Flüssigkeit schön blau. Im zweiten Falle erhält man die schönste Erscheinung, wenn man einen am Glasstabe hängenden Tropfen der zu prüfenden Lösung vorsichtig auf die Oberfläche der Diphenylaminlösung bringt, deren Menge ungefähr 1 ccm betrage; man sieht alsdann das durch den auffallenden Tropfen hervorgerufene, radial gezeichnete Ringsystem<sup>1)</sup> nach Verlauf einer halben bis ganzen Secunde, während es sich weiter ausbreitet, eine prachtvolle, blaue Färbung annehmen; nur der das Ganze umspannende schmale Ring ist grünlich gefärbt und charakterisirt dadurch die Chlorsäure namentlich der Salpetersäure gegenüber, welche ein von hellblauem Ringe eingefasstes Farbenbild giebt.

Die blaue Färbung ist übrigens vergänglich: sie wird entweder bald blasser und verschwindet dann, wie es scheint, unter weiterer Oxydation an der Luft gänzlich, oder sie geht bei concentrirteren Lösungen in Grün über.

Am schönsten und reinsten tritt die Reaction bei Lösungen mit 0.1 bis 0.01 pCt.  $\text{HClO}_3$  ein. Die relative Grenze der Empfindlichkeit ergab sich, auf  $\text{HClO}_3$  bezogen, zu 1:1000000, bei der absoluten Quantität von 0.001 mg (Anwendung von 1 ccm); die absolute zu 0.00025 mg bei der Verdünnung 1:100000 (Anwendung eines Tropfens). Die Reaction ist also reichlich so scharf, wie nach A. Wagner<sup>2)</sup> die Salpetersäurediphenylaminreaction; ganz entschieden aber schärfer als die Chlorsäureanilinreaction, welche bei 1:10000 nur noch sehr schwach, bei 1:100000 nicht mehr eintrat.

1) cf. Worthington, Lond. Royal. Soc. Proc. XXXIII, 347.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. XX, 329.

## II. Farbenreaktionen anderer oxydirend wirkender Verbindungen mit Diphenylamin und Anilin.

Es war nun noch die Frage zu entscheiden, in wie weit zunächst die an die Chlorsäure sich anschliessenden Halogensauerstoffsäuren, dann die Metallsäuren, die Verbindungen der höheren, basischen Oxyde, sowie die Superoxyde ähnliche Reaktionen geben würden. Dabei wurde auch das Anilin in den Kreis der Versuche mit hereingezogen.

Das Diphenylamin wurde wieder in concentrirter Schwefelsäure gelöst angewandt (meist 1 Theil  $C_{12}H_{11}N$  + 99 Theile  $H_2SO_4$ ). Was die Anilinfärbung betrifft, so verlangt die ursprüngliche Vorschrift von Braun, zu 1 ccm concentrirter Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  ccm einer aus 10 Tropfen Anilin und 50 ccm verdünnter Schwefelsäure bereiteten Flüssigkeit hinzuzufügen; Classen<sup>1)</sup> setzt hier statt 10 »Tropfen« und 50 »ccm«: 10 »Theile« und 50 »Theile«, was also einer viel stärkeren Lösung entsprechen würde. Schmidt<sup>2)</sup> giebt wieder ein anderes Verhältniss an. Ich erhielt, gleichwie Reichardt<sup>3)</sup> bei seinen Versuchen, mit der erstgenannten Lösung sehr wenig zufriedenstellende Resultate; bessere dagegen mit dem nach Classen's Angabe, sowie einem, aus 1 Theil Anilin und 99 Theilen concentrirter Schwefelsäure bereiteten Reagens. Es dürften übrigens auch bei den nachstehend beschriebenen Reaktionen je nach den Umständen verschieden concentrirte Lösungen sich vortheilhaft erweisen.

Die Versuche, welche durchgängig auf Uhrgläsern angestellt wurden, ergaben nun, dass eine ganze Reihe von Verbindungen mit Diphenylamin eine blaue, selten eine grüne Farbenreaktion giebt, dass ferner die Mehrzahl dieser Verbindungen auch mit Anilin sich färbt, jedoch in mehr verschiedenartigen Nüancen. Das Diphenylamin ist aber entschieden empfindlicher. Die speciellen Ergebnisse sind die folgenden:

1. Von den Halogensauerstoffsäuren geben unterchlorige Säure, Bromsäure und Jodsäure mit Diphenylamin blaue Färbungen; mit Anilin giebt erstere bekanntermaassen gleichfalls ein violettes Blau; Brom- und Jodsäure geben damit Violett. — Ueberchlorsäure färbt weder das eine noch das andere Reagens.

2. Metallsäuren. Vanadin-, Chrom-<sup>4)</sup> und Uebermangansäure gegen Diphenylamin: Blau; gegen Anilin: zuerst mehr oder weniger orangefarbige, dann violette Nüancen. Molybdänsäure giebt nur mit ersterer Base eine schwache, blaue Färbung, Arsen- und Wolframsäure

<sup>1)</sup> Grundriss d. anal. Chem. 2. Aufl., I, 111 und 114.

<sup>2)</sup> l. c. Anm. 8.

<sup>3)</sup> l. c. Anm. 6.

<sup>4)</sup> Verhalten gegen Anilin: cf. Beissenhirtz (Wöhler), Ann. Chem. Pharm. 87, 376.

geben keine Reaktionen, ebenso wenig wie die wohl am passendsten hier anzufügende Oxalsäure.

3. Von höheren basischen Oxydverbindungen erzeugen die Ferrisalze mit Diphenylamin blaue Färbung, mit Uebergängen theils in Grün, theils in Violett; mit Anilin giebt nur Ferricyankalium ein schwaches Orange, dem sich dann Violett beimischt. Mit Cupri-, Mercuri-, Stanni- und Platinsalzen<sup>1)</sup> erhielt ich keine chromatischen Reaktionen.

4. Superoxyde. Mit Diphenylamin: Wasserstoff- und Baryumhyperoxyd blau; Mangan- und Bleihyperoxyd grünlich. Mit Anilin: die beiden ersteren Körper keine, die beiden letzteren allmählich blaue Färbung.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht hervor, dass das Diphenylamin ein sehr empfindliches Reagens, wie auf Salpetersäure, so auch auf Chlorsäure ist. Es erfordert jedoch, ebenso wie das Anilin, Vorsicht bei der Anwendung in diesem Sinne. Vielleicht werden andererseits beide Basen gewissermaassen als Gruppen- oder Vorprüfungsreagentien für die qualitative Analyse nicht ohne Nutzen sein.

#### 421. Paul Becker: Ueber das Metanitrodiphenylmethan.

[Mittheilung aus d. chem. Lab. d. Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 11. August.)

Victor Meyer hat den Benzylalkohol mit Benzol zu Diphenylmethan condensirt nach dem Vorgange der Baeyer'schen Aldehydsynthesen. Nun war es von Interesse mittelst der nitrirten Alkohole zu Nitroderivaten des Diphenylmethans zu gelangen, welche sich direkt nicht darstellen lassen, z. B. zu einem Mononitrodiphenylmethan. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. A. d. Baeyer versuchte ich die Darstellung des Metanitrodiphenylmethans durch Condensation von Metanitrobenzylalkohol mit Benzol.

#### Metanitrobenzylalkohol.

Den Metanitrobenzylalkohol erhielt Grimaux (Zeitschr. f. Chem. 1867, 562) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den entsprechenden Aldehyd. In einfacherer Weise erhält man den Alkohol nach der von Richard Meyer (diese Berichte XIV, 2394) für die Gewinnung des gewöhnlichen Benzylalkohols angegebenen Methode,

<sup>1)</sup> Die von Hofmann beobachtete Blaufärbung beim Vermischen von Platinchlorid und salzsaurem Diphenylamin konnte ich nicht erzielen; es entstand nur langsam eine grünbraune Trübung.