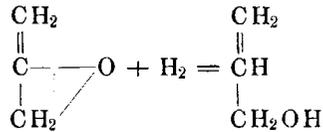
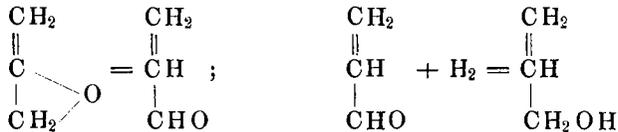
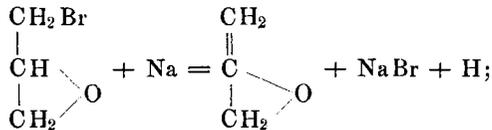
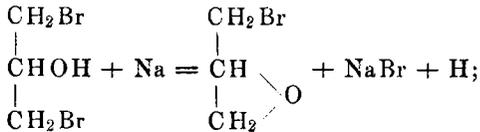


vorhergegangene Umlagerung, durch den nascirenden Wasserstoff direct in Allylalkohol übergeführt werden könnte:



Um die Uebersicht zu erleichtern, mögen zum Schlusse die Reactionen, wodurch der Verlauf der Einwirkung von Natrium auf  $\alpha$ -Dibromhydrin veranschaulicht wird, nochmals angeführt werden:



Schliesslich will ich bemerken, dass ich mir nicht diese Reactionen als scharf von einander getrennt, sondern neben einander und gleichzeitig verlaufend denke.

Helsingfors. Laboratorium der Universität.

## 285. M. Schöpff: *o*-Nitrodiphenylamin und einige Derivate.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

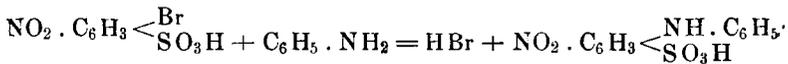
(Eingegangen am 24. Juni.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von *o*-Chlornitrobenzol auf Anilin allerdings in nur geringer Menge *o*-Nitrodiphenylamin entsteht. Da ich diesen Körper in etwas grösserer Menge brauchte, namentlich das durch Reduction daraus entstehende *o*-Amidodiphenylamin, suchte ich die Ausbeute durch geringe Ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 903.

änderung der Versuchsbedingungen zu verbessern. Zunächst wandte ich statt der Chlorverbindung die entsprechende Bromverbindung an, da die Bromverbindungen vielfach besser einwirken; dann wurde an Stelle des Alkohols als Lösungsmittel überschüssiges Anilin angewendet; auch Glycerin, das sich in ähnlichen Fällen gut bewährt hat, kann benutzt werden, nur ist die Dauer der Einwirkung dann entsprechend zu verlängern. Die Bildung von gefärbten Nebenproducten lässt sich in keinem Falle ganz umgehen, da ihre Menge mit der Dauer der Einwirkung zunimmt, diese aber mindestens drei Stunden erfordert, wenn man eine einigermaassen befriedigende Ausbeute erhalten will. Das Reactionsproduct giesst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an, treibt unverändertes Bromnitrobenzol mit Wasserdämpfen über, das durch Spuren von mitgerissenem Nitrodiphenylamin orange gefärbt erscheint. Beim Erkalten scheidet sich das Anfangs ölige Nitrodiphenylamin in festem Zustande ab, das in Alkohol aufgenommen, zur Entfernung der färbenden Nebenproducte mit Thierkohle gekocht und aus der heissen Lösung auf Zusatz von Wasser beim Erkalten in schön orange gefärbten, rhombischen Blättchen gefällt wird. Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe bei 75° gefunden.

Es scheint, dass man auf einem anderen Wege die Ausbeute noch erhöhen kann, indem man das *o*-Bromnitrobenzol sulfurirt und die entstandene *p*-Brom-*m*-nitrobenzolsulfosäure zunächst mit Anilin behandelt; es entsteht nach der Gleichung:



*m*-Nitro-*p*-anilidobenzolsulfosäure (*o*-Nitrodiphenylamin-*p*-sulfosäure), die durch Behandlung mit Salzsäure im Einschlussrohr fast quantitativ in *o*-Nitrodiphenylamin von grosser Reinheit übergeführt wird. Herr Paul Fischer, der diesen Versuch ausgeführt hat, wird darüber seinerzeit berichten.

Die Darstellung eines Acetylderivates des *o*-Nitrodiphenylamins gelang weder durch Einwirkung von Acetylchlorid, noch mit Hülfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr; es wurde stets unverändertes *o*-Nitrodiphenylamin wiedergewonnen, was dadurch zu erklären ist, dass der ohnehin schwach basische Charakter des Diphenylamins durch den Eintritt der Nitrogruppe noch mehr abgeschwächt ist. Um zu der Acetylverbindung zu gelangen, wurde versucht, durch Einwirkung von metallischem Kalium eine dem Diphenylamin kalium entsprechende Nitroverbindung herzustellen, die dann mit Acetylchlorid den gewünschten Körper liefern konnte, doch hatten die Versuche bisher keinen Erfolg.

Es wurden bei einem dieser Versuche aus der alkalisch-alkoholischen Lösung sehr schön ausgebildete Krystalle des *o*-Nitrodiphenylamins erhalten, deren krystallographische Bestimmung Hr. Dr. Fock mit gewohnter Liebenswürdigkeit ausgeführt hat. Hr. Dr. Fock, dem ich hierdurch meinen verbindlichsten Dank ausspreche, theilt mir über das Ergebniss Folgendes mit:

»Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.4678 : 1 : 0.6709.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{ 001 \} 0P, \quad b = \{ 010 \} \infty \check{P} \infty, \quad o = \{ 111 \} P$$

$$\text{und } q = \{ 011 \} \check{P} \infty.$$

Die gelblichroth gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis  $1\frac{1}{2}$  mm lang bzw. breit und  $\frac{1}{4}$  mm dick. Von den Randflächen herrschen Pyramide und Brachydoma gleichmässig vor, während das Brachypinakoïd nur selten erscheint.

Die Flächen gaben gute Bilder.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 62^{\circ} 34'$	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 42^{\circ} 30'$	—
$o : q = (111) : (011)$	$= 50^{\circ} 39'$	$50^{\circ} 42\frac{1}{2}'$
$c : q = (001) : (011)$	$= 34^{\circ} 53'$	$34^{\circ} 55'$
$o : q = (1\bar{1}1) : (011)$	$= 77^{\circ} 25'$	$77^{\circ} 24'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch die Basis sind optische Axen nicht zu bemerken. Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Dicke der Tafeln nicht durchführbar.

Die Substanz zeigt hinsichtlich der Krystallform nahe Beziehungen zu den früher gemessenen Diphenylverbindungen. Besonders nahe aber sind diese Beziehungen zu dem *o*-Nitrodiphenyl. Der letztere Körper krystallisirt gleichfalls rhombisch mit einem Axenverhältniss<sup>1)</sup>

$$a : b : c = 0.9241 : 1 : 0.6728.$$

Giebt man nun der primären Pyramide des *o*-Nitrodiphenylamins das Zeichen  $\{ 212 \} 2\bar{P} 2$ , wie solches auch rein krystallographisch nahe liegt, so wird dadurch die Brachyaxe von doppelter Länge und wir gelangen demnach zu einem Axenverhältniss

$$a : b : c = 0.9356 : 1 : 0.6709.$$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 352.

Die geometrischen Constanten der beiden Verbindungen sind also ganz ähnliche und — das war zu erwarten, denn die Amidogruppe, durch welche sich die Körper in chemischer Hinsicht einzig unterscheiden, besitzt nach den bisherigen Erfahrungen nur eine geringe morphotropische Kraft und überdies handelt es sich hier um einen grösseren Molekülcomplex als Grundlage der Substitution.«

*o*-Nitrophenyl-*p*-tolylamin,  $\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{N}}\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{N}}\text{O}_2$ .

Das *o*-Bromnitrobenzol wirkt in gleicher Weise auch auf die Homologen des Anilins ein; mit *p*-Toluidin sind die Ausbeuten sogar besser als mit Anilin. Man erhitzt 20 g Bromnitrobenzol mit einem Ueberschuss von Toluidin (25 g) und lässt einige Zeit kochen; das Reactionsproduct wird in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Wasserdämpfen behandelt wie vorher angegeben. Das Nitrophenyl-*p*-tolylamin schmilzt bei 68° und gleicht in seinem Aussehen ganz dem *o*-Nitrodiphenylamin. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N 12.28	12.58 pCt.

Die Einwirkung von *o*-Bromnitrobenzol auf die Naphtylamine lieferte keine brauchbaren Körper oder in nur so geringer Menge, dass die directe Einwirkung aufgegeben wurde. Voraussichtlich werden sich diese Körper durch Einwirkung von Bromnitrobenzolsulfosäure und nachherige Abspaltung der Sulfogruppe gewinnen lassen.

Wie das *o*-Bromnitrobenzol sollte auch das Homologe desselben, das *p*-Brom-*m*-nitrotoluol reagiren, indessen haben die Versuche noch zu keinem günstigen Resultat geführt, auch ist das Ausgangsmaterial immerhin schwierig zu erhalten, weswegen auch Zincke<sup>1)</sup> diesbezügliche Versuche aufgegeben hat.

#### Phenyl-*o*-phenylendiamin (*o*-Amidodiphenylamin).

Die Reduction des *o*-Nitrodiphenylamins gelingt leicht durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr bei 120° während 4 Stunden. Der grösste Theil des Alkohols wird verdunstet und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt; zur Abscheidung des Schwefels wird einige Zeit aufgeköcht, das Filtrat mit Knochenkohle geklärt und der Amidokörper mit Ammoniak gefällt. Zur weiteren Reinigung löst man in Alkohol, entfärbt nochmals mit Knochenkohle und fällt mit Wasser. Man erhält so den Amidokörper in schwach röthlich gefärbten oder farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde bei 79—80° gefunden, in Uebereinstimmung mit dem durch Destillation

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 356.

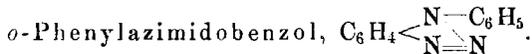
der *p*-Anilido-*m*-amidobenzoësäure <sup>1)</sup> erhaltenen Körper, der daraus durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden ist nach der Gleichung:  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + CO_2$ .

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

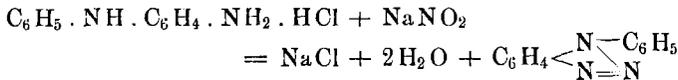
Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$			Gefunden		
$C_{12}$	144	78.26	77.87	78.02	— pCt.
$H_{12}$	12	6.52	6.69	6.77	— »
$N_2$	28	15.22	—	—	15.07 »
	184	100.00			

Das Amidodiphenylamin löst sich in viel heissem Wasser und fällt beim Erkalten in farblosen Nadeln wieder aus, ist in Benzol, Aceton, Chloroform sehr gut löslich, weniger in Ligroïn.

Das salzsaure Salz des Amidodiphenylamins erhält man durch Lösen der Base in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure in farblosen Nadeln oder durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base als weisse, flockige Masse. Die wässrige Lösung des Salzes färbt sich beim Stehen an der Luft allmählich intensiv roth. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen, salzsauren Lösung entsteht gleichfalls, aber sofort eine dunkelrothe Färbung und Abscheidung eines braunen Niederschlages, aus der verdünnten Lösung scheiden sich bei längerem Stehen braune Nadeln mit grünlichem Reflex ab, die, nach den Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp <sup>2)</sup> über das *o*-Phenylendiamin zu schliessen, einen Azinkörper darstellen.



Nach Zusatz von Natriumnitrit zu der Lösung von Amidodiphenylamin in verdünnter Salzsäure tritt sofort die Abscheidung eines Niederschlages ein, der in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt, nach einigem Stehen schwach röthlich gefärbte Nadeln bildet. Es ist jedenfalls nach der Gleichung:



eine Azimidoverbindung entstanden. Der Schmelzpunkt wurde bei 89—90° gefunden.

Gattermann und Wichmann <sup>3)</sup> haben als Nebenproduct bei der technischen Darstellung von Amidoazobenzol aus Anilin und Di-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3287.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 355 und XXII, 841.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1633.

azoamidobenzol einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_9N_3$  gefunden, der bei  $109^\circ$  schmilzt. Infolge seiner Zersetzung bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in Anilin und *o*-Phenylendiamin geben sie ihm die Formel



und bezeichnen ihn als Phenylazimidobenzol, das sie sich aus einem *o*-Amidoazobenzol entstanden denken. Nach den neueren Untersuchungen von Zincke und Campbell<sup>1)</sup> über die Azimidverbindungen giebt es zwei isomere Reihen von Azimidokörpern, die sie als Azimide und Pseudoazimide bezeichnen. Erstere entstehen aus den *o*-Diaminen und salpetriger Säure, letztere sind Oxydationsproducte von *o*-Amidoazokörpern. Es musste somit der aus dem *o*-Amidodiphenylamin erhaltene Körper verschieden sein von dem Phenylazimidobenzol Gattermann<sup>7</sup> und Wichmann's, worauf der um  $20^\circ$  verschiedene Schmelzpunkt beider Körper hindeutet, und es wäre demnach das bei der technischen Darstellung von Amidoazobenzol entstehende Nebenproduct richtiger als Phenylpseudoazimidobenzol zu bezeichnen. Um mit aller Bestimmtheit die Verschiedenheit beider Körper nachzuweisen, fehlte es mir noch an genügendem Material. Es soll vor allem das Verhalten dieses Körpers bei der Reduction beobachtet werden, da bei einer derartigen Reaction nicht gut Anilin und *o*-Phenylendiamin entstehen kann. Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers ist Hr. Paul Fischer beschäftigt, der auch eine nähere Charakterisirung der vorher beschriebenen Verbindungen begonnen hat.

### 286. H. C. Parker: Ueber Di-*p*-Tolylsulfoxyd.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Verschiedene Versuche wurden im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit angestellt, um aus dem Toluol einen dem Diphenylsulfoxyd entsprechenden Körper herzustellen.

Es ist mir jetzt gelungen, das Di-*p*-Tolylsulfoxyd nach der von Colby und Mc. Loughlin<sup>2)</sup> angegebenen Methode herzustellen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 255, 389.

<sup>2)</sup> Colby und Mc. Loughlin, diese Berichte XX, 195.