

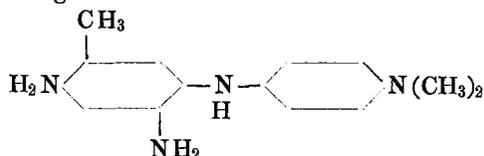
288. R. Nietzki und Otto Ernst: Ueber Derivate des Diphenylamins und des Phenazins.

(Eingegangen am 26. Juni.)

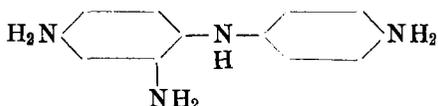
Vor etwa 10 Jahren hat O. N. Witt durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf *m*-Toluylendiamin ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 : \overset{2}{\text{N}}\text{H}_2 : \overset{4}{\text{N}}\text{H}_2$) einen blauen Farbstoff dargestellt, den er unter dem Namen, Toluylenblau beschrieb. Das Toluylenblau: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4$ geht beim Erhitzen unter theilweiser Reduction in das Toluylenroth, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$, über.

Spätere Arbeiten haben gezeigt, dass Toluylenblau der Klasse der Indamin-Farbstoffe zuzuzählen, das Toluylenroth dagegen als ein amidirtes Azin (Eurhodin) aufzufassen ist.

Die Indamine leiten sich, wie der Eine von uns gezeigt hat, von den Amidderivaten des Diphenylamins und seiner Analogen ab. Der Leukoverbindung des Toluylenblaus musste nach den vorliegenden Analogien die folgende Constitutionsformel zukommen:



Das einfachste Analogon des Toluylenblaus dagegen musste sich von einem Triamidodiphenylamin der nachfolgenden Constitution ableiten:



Dieser Körper war bis zur Zeit unbekannt, ebenso das daraus entstehende Eurhodin, das einfachste Analogon des Toluylenroths.

Der nachstehend beschriebene Weg, der uns zur Darstellung dieser Verbindungen führte, liefert einen sicheren Beweis für die bis jetzt vermuthete, aber noch nicht bewiesene Zusammengehörigkeit des Toluylenblaus mit den Derivaten des Diphenylamins.

Bekanntlich reagirt das Dinitrochlorbenzol von der Stellung: $\overset{1}{\text{Cl}} : \overset{2}{\text{NO}_2} \overset{4}{\text{NO}_2}$, mit ausserordentlicher Leichtigkeit auf Amine und tauscht dabei sein Chlor gegen einen Wasserstoff der Amidogruppe aus. Durch Einwirkung von Anilin entsteht so beispielsweise leicht Dinitrodiphenylamin.

Bringt man Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit Paraphenylendiamin zusammen, so erstarrt nach einigem Erwärmen die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von rothbraunen Blättchen.

Da die austretende Salzsäure einen Theil der Phenylendiaminbase in Anspruch nimmt, fügt man zweckmässig die äquivalente Menge von Natriumacetat hinzu und erhält so, unter Anwendung gleicher Moleküle beider Körper das Reactionsproduct in nahezu theoretischer Ausbeute.

Schon dieser Umstand liess vermuthen, dass hier nur eine Amidogruppe des Paraphenylendiamins angegriffen, mithin ein Amidodinitrodiphenylamin gebildet ist. Die Analyse des Körpers bestätigte diese Voraussetzung.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	52.55	52.52	— pCt.
H	3.65	3.96	— »
N	20.44	—	20.59 »

Der Körper ist in heissem Alkohol nur schwierig löslich, Benzol und Chloroform lösen ihn etwas leichter. Er krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen braunrothen, metallschimmernden Blättchen, welche bei 177° schmelzen.

Er besitzt noch ziemlich ausgeprägte Baseneigenschaften. In heisser mässig concentrirter Salzsäure löst er sich mit hellgelber Farbe und beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in schwach gelbgefärbten Nadeln.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Pikrinsäure, so scheidet sich ein sehr schwer lösliches, in braunen Nadeln krystallisirendes Pikrat von der Formel $C_{12}H_{10}N_4O_4C_6H_3(NO_2)_3OH$ aus.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus ein in schön rubinrothen Nadeln krystallisirendes Monacetylderivat vom Schmelzpunkt 238° .

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	53.17	53.03	— pCt.
H	3.80	3.92	— »
N	17.72	—	17.90 »

Dieselbe Verbindung konnte durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Monacetyl-Paraphenylendiamin erhalten werden.

Kocht man längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Diacetylderivat, welches in bräunlichgelben Blättchen krystallisirt. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dinitroamidodiphenylamin leicht reducirt. Das gebildete Triamidodiphenylamin lässt sich aus der Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas in Form seines Zinndoppelsalzes abscheiden.

Das daraus durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff gewonnene Chlorhydrat krystallisirt in flachen Nadeln, welche sich an der Luft bald blauviolett färben.

Etwas beständiger ist das Sulfat, welches sich durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats in farblosen glänzenden Nadeln abscheiden lässt.

Das Triamidodiphenylamin muss als die Leukobase des einfachsten Analogens des Toluylenblaus angesehen werden. Durch Oxydationsmittel werden seine Salze mit grosser Leichtigkeit in einen violett-blauen Farbstoff übergeführt, welcher in jeder Hinsicht den Charakter der Farbstoffe dieser Gruppe zeigt, dem Toluylenblau aber an Beständigkeit bedeutend nachsteht.

Durch Erhitzen der wässrigen Lösung geht es in den betreffenden Azinfarbstoff über, doch ist auch hier der Uebergang weit weniger glatt, als beim Toluylenblau.

Für die Darstellung des Azins bedienen wir uns des folgenden Verfahrens: Man löst 20 g des Triamidodiphenylamin-Zinndoppelsalzes in $\frac{1}{2}$ L Wasser, fügt der Flüssigkeit 12 g kohleisuren Kalk zu und versetzt sie dann mit 20 g circa 60 procentigem Weldon-Braunstein.

Die zunächst violette Flüssigkeit wird allmählich auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich so lange gekocht, bis sie eine gelbbraune Farbe besitzt und ein auf Fliesspapier gebrachter Tropfen nicht mehr mit violetterm Rande ausfliesst. Man versetzt die abfiltrirte Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Zur Reinigung des Körpers löst man das rohe Chlorhydrat in siedendem Wasser und versetzt die Lösung noch heiss mit Ammoniak.

Beim Erkalten krystallisirt die Azinbase in centimeterlangen, dunkelgelben Nadeln, welche bei 280° schmelzen.

Die Base löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Wasser. Die Lösungen zeigen eine gelbe Farbe und, namentlich die alkoholische und ätherische, eine starke Fluorescenz.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel eines Diamidophenazins:



	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	68.57	68.63	—	»
H	4.76	4.99	—	»
N	26.67	—	26.44	»

Das Diamidophenazin löst sich in verdünnten Säuren mit schön rother Farbe und geht dabei in schön krystallisirende, einsäurige Salze über.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau und Violett in Roth übergeht. Wir haben schliesslich noch das Nitrat, das Pikrat und das Platindoppelsalz analysirt. Ersteres scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure zur heissen, wässrigen Lösung der Base in schönen, grünglänzenden Nadeln aus.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4HNO_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	52.75	52.95	— pCt.
H	4.03	4.37	— »
N	25.65	—	25.58 »

Das Pikrat bildet sehr schwerlösliche, braunschillernde Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel: $C_{12}H_{10}N_4C_6H_3N_3O_7$ entspricht.

Berechnet		Gefunden
N	22.32	22.50 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet einen fein krystallinischen Niederschlag von gelbgrünem Glanze.

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{12}H_{10}N_4HCl)_2PtCl_4 + H_2O$		I.	II.
Pt	22.70	22.60	22.62 pCt.

Erhitzt man das Diamidophenazin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, so scheiden sich schon beim Kochen gelbe Nadeln eines Diacetylderivats aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der Körper unscharf bei 330° . In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe, welche beim Verdünnen nach Gelb umschlägt. Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung spalten sich die Acetylgruppen ab und die rothe Flüssigkeit nimmt eine grüne Farbe an.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_2$		Gefunden
N	19.05	19.36 pCt.

Die Salze des Diamidophenazins färben Seide und tannirte Baumwolle in einer rothen Nüance, welche bedeutend gelber ist als die der einfachsten Safranine und sich dem Scharlachroth nähert. Der Uebergang in Gelb, welchen diese Färbungen unter dem Einfluss selbst schwacher Alkalien erleiden, macht den Körper für die Färberei unbrauchbar.

Das Diamidophenazin bildet sich übrigens auch bei der gemeinschaftlichen Oxydation von Para- und Metaphenylendiamin, in reichlicherer Menge durch Kochen der letzteren Base mit Chinondichlorimid in alkoholischer Lösung.

Um den Zusammenhang des Körpers mit dem Phenazin nachzuweisen, versuchten wir die Amidgruppen aus demselben durch die Griess'sche Reaction zu entfernen.

Die Base wurde in Alkohol gelöst, etwas Schwefelsäure und etwas mehr als zwei Moleküle Natriumnitrit in wässriger Lösung hinzugefügt.

Nach dem Aufkochen wurde der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausfallende Product nach dem Trocknen der Sublimation unterworfen.

Der erhaltene Körper schmolz bei 170° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des zuerst von Claus und später von Ris beschriebenen Phenazins.

Basel, Universitätslaboratorium.

289. Eug. Bamberger: Synthesen des Ammelins und der Cyanursäure.

(Eingegangen am 28. Juni.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

Ich habe vor etwa zehn Jahren¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, dass das von Hallwachs und von Baumann als ringförmiges Gebilde $\text{HN}:\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}:\text{NH}$ betrachtete Dicyandiamid nichts anderes ist als das Cyanderivat des Guanidins $\text{NH}:\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}(\text{CN}) \end{smallmatrix}\rangle$. Während sich Rathke²⁾ sowie Smolka³⁾ und Friedreich meiner Auffassung angeschlossen haben, halten E. Klason⁴⁾ und A. W. v. Hofmann⁵⁾ an der Ringformel des Dicyandiamids fest und weichen nur insofern von der älteren Anschauungsweise ab, als sie dasselbe nicht als Imid-, sondern als Amidverbindung betrachten und ihm daher die Formel



¹⁾ In meiner Inaug.-Diss.; auch später diese Berichte XVI, 1464.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3105. Die soeben (diese Berichte XXIII, 1668) erschienene Arbeit Rathke's erhielt ich erst nach Abschluss dieser Mittheilung. Sie wurde bei der Redaction nicht mehr berücksichtigt.

³⁾ Monatshefte für Chemie 1888, 705; 1889, 88; 1890, 56.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chemie 33, 126.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2086.