

Durch Reduction des b-Nitroproductes in derselben Weise wie oben, entstand das b-Tetramidotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$, welches im Wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzt wie das a-Tetramidotriphenylbenzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelblichen Nadeln, die an der Luft rasch dunkler werden. Der Schmelzpunkt liegt bei $96-98^\circ$ unter Zersetzung.

	Gefunden				Ber. für $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	77.45	—	78.30	—	78.67 pCt.
H	6.17	—	6.36	—	6.01 »
N	—	14.82	—	15.52	15.32 »

b-Octacetyltetramidotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}[N(C_2H_5O)_2]_4$, kann in gleicher Weise wie das beschriebene a-Octacetylderivat durch 6 stündiges Kochen der Base mit Natriumacetat und Eisessig erhalten werden. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt, bildet es körnige Kryställchen, die bei $142-143^\circ$ schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{14}(NC_2H_5O_2)_4$
N	8.51	7.97 pCt.

Ferner wurde die Sulfosäure des Triphenylbenzols dargestellt. Diese entsteht durch Eintragen von Triphenylbenzol in rauchende Schwefelsäure bei 100° . Ihr Baryumsalz krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in kleinen weissen Täfelchen. Bei 130° getrocknet ergab es:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{16}(SO_3)_2Ba$
Ba	22.76	22.79 pCt.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

404. Richard Herz: Ueber Triphenylaminderivate.

(Eingegangen am 4. August.)

Die seinerzeit von Heydrich¹⁾ im diesseitigen Laboratorium begonnene Untersuchung über das bisher noch wenig bekannte Triphenylamin habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann etwas weiter fortgesetzt. Wegen des eigenthümlichen Zusammenhangs, welcher nach der Arbeit von Heydrich²⁾ zwischen den Amidoderivaten des Triphenylamins und den Saffraninen zu bestehen schien,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2156; XIX, 758.

²⁾ Diese Berichte XIX, 760.

habe ich mir zunächst die Untersuchung der Nitroderivate zur Aufgabe gemacht. Neben dem bereits von Heydrich beschriebenen Trinitrotriphenylamin habe ich durch Modificirung der Nitrirung noch zwei weitere Nitrirungsstufen erhalten. Da es nicht ganz leicht ist, bei der Darstellung dieselben einzeln zu erhalten, so will ich die Einzelheiten etwas eingehender beschreiben.

Mononitrotriphenylamin, $N(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4NO_2$.

Je 2 g fein gepulvertes Triphenylamin werden in einem Kölbchen mit etwa 24 g Eisessig übergossen und hierzu unter fortwährendem Umschütteln ganz allmählich 4 g eines Gemisches, bestehend aus 6 Gewichtstheilen abgerauchter Salpetersäure (spec. Gew. 1.49) und 10 Gewichtstheilen Eisessig zufließen gelassen. Hierauf wird im Wasserbade bei 45—50° das noch ungelöste Triphenylamin in Lösung gebracht, wobei die anfänglich grün gefärbte Flüssigkeit bald intensiv dunkelbraun wird. Nach einstündigem ruhigen Stehen fällt auf Zusatz von wenig Wasser ein orange gelb gefärbter Körper aus, aus dem nach einmaligem Umkrystallisiren aus 50—60 procentiger Essigsäure die Verbindung in Form hübscher, gelber, goldglänzender Blättchen erhalten wird. Die zur Analyse nochmals umkrystallisirte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 139—140°.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	74.48	74.55	— pCt.
H	4.83	5.57	— »
N	9.67	—	9.99 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aether und in der Wärme in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem verdünnten Alkohol, unlöslich in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit prächtig tief dunkelblauer Farbe.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, die schnell und glatt verläuft, scheidet sich ein in grauweissen zusammengeballten Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz ab. Aus ihm gewinnt man in gewöhnlicher Weise

salzsaures Monoamidotriphenylamin, $N(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4NH_2HCl$, als schöne, farblose, silberglänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_2Cl$		Gefunden	
Cl	12.00	12.42	pCt.

Die freie Base wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Alkali als krystallinische, weisse Flocken gefällt, die sich schnell mit rothvioletter Farbe oxydiren.

Acetylmmonoamidotriphenylamin, $N(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4NHCOCH_3$.

Aus dem salzsauren Salz durch wenige Minuten langes Kochen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten; krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in langen, flachen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197^0 .

	Ber. für $C_{20}H_{15}N_2O$	Gefunden
C	79.46	79.00 pCt.
H	5.96	6.09 »

Dinitrotriphenylamin, $N \cdot C_6H_5 \cdot (C_6H_4NO_2)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man ähnlich, wie bei der Mononitroverbindung angegeben. Zur Lösung von je 2 g Triphenylamin verwendet man hier etwa 35 g Eisessig und zum Nitriren 4 g eines aus gleichen Theilen abgerauchter Salpetersäure (spec. Gew. 1.49) und Eisessig bestehenden Gemisches. Die Temperatur des Wasserbades steigert man auf $55-60^0$ und lässt, nachdem alles Triphenylamin gelöst, zwei Stunden im Wasserbade bei $27-28^0$ rubig stehen. Auf Zusatz von wenig Wasser fällt ein braungelbes, krystallinisches Pulver, aus welchem durch zweimaliges Umkrystallisiren aus etwa 80 procentiger Essigsäure die Verbindung als feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $206-207^0$ erhalten wird.

Dieselben sind leicht löslich in Benzol, siedendem Eisessig, schwer in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schöner blauvioletter Farbe.

	Ber. für $C_{18}H_{14}N_3O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	64.48	64.88	— pCt.
H	3.88	4.64	— »
N	12.53	—	12.52 »

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, die schwierig und unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Zinn verläuft, scheidet sich das Zinndoppelsalz in grauweissen, zusammenklebenden Flocken ab. Dasselbe liefert nach Entfernen des Zinns in Wasser leicht lösliche, farblose, silberglänzende, an der Luft schwach röthlich werdende Blättchen von

salzsaurem Diamidotriphenylamin, $N C_6H_5 (C_6H_4NH_2HCl)_2$.

	Ber. für $C_{18}H_{19}N_3Cl_2$	Gefunden
C	20.40	20.27 pCt.

Das freie Diamidotriphenylamin, $N(C_6H_5)(C_6H_4NH_2)_2$, wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch kohlen-saures Alkali in

Form spitzer, farbloser Nadeln gefällt, die aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, unter Zersetzung bei 187^o schmelzen.

Diacetyldiamidotriphenylamin, $\text{NC}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3)_2$, analog der Monoacetylverbindung erhalten, krystallisirt aus ca. 80 procentiger Essigsäure in farblosen Täfelchen, die unter Zersetzung bei 268—269^o schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$	Gefunden
C	73.26	72.95 pCt.
H	5.86	6.21 »

Das von Heydrich¹⁾ bereits dargestellte

Trinitrotriphenylamin, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$,

erhält man am besten und sofort schön krystallisirt, wenn man abgerauchte Salpetersäure (spec. Gew. 1.49) verwendet, im übrigen die bei der Dinitroverbindung angegebenen Reactionsbedingungen einhält, nur beim Lösen des Triphenylamins die Temperatur allmählich von 50^o bis zum Siedepunkte des Wasserbades steigert. Die Verbindung fällt dann in schön ausgebildeten, broncegelben Nadeln vom metallischem Glanze fast quantitativ aus. Nach einmaligem Auskochen mit Eisessig, in dem sie fast unlöslich sind, zeigen sie den von Heydrich angegebenen Schmelzpunkt 280^o.

Die von Heydrich²⁾ angegebene Saffraninreaction, erhalten durch Oxydation des in siedendem Eisessig gelösten salzsauren Triamidotriphenylamins mittelst Chloranil, konnte ich trotz mehrfacher Modificirung nicht wieder finden, dieselbe hängt vielleicht von einem, mir unbekannt gebliebenen Kunstgriff ab oder rührt vielleicht von kleinen Mengen von Nebenproducten her. Ich erhielt sowohl aus dem Tri-, als auch aus dem Mono- und Diamidotriphenylamin, wie auch die Oxydation geleitet wurde, stets nur schöne, tiefblaue, bis violette indulinartige Farbenreactionen. Dagegen gelang es mir, eine schöne saffraninartige Farbenreaction zu erhalten, wenn ich wie folgt verfuhr.

Circa 0.0005 g salzsaures Triamidotriphenylamin werden in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure, die mit einer Spur rauchender Salpetersäure versetzt ist, gelöst. Die anfänglich schöne, tiefdunkelgrüne Lösung wird beim Erwärmen schön dunkelblau. Durch tropfenweisen Wasserzusatz zu der erkalteten Lösung und fortwährendes Abkühlen geht dieses Blau, unter prächtiger rother Fluorescenz, allmählich über violett in ein schönes Fuchsinroth über. Die angegebenen Bedingungen müssen genau eingehalten werden, um diese Farbenreaction zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2158.

²⁾ Diese Berichte XIX, 760.

Diphenylaminbipikrylchlorid, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \text{Cl}$.

Da bekanntlich Pikrylchlorid leicht sein Chloratom austauscht, wurden, in der Hoffnung aus demselben und Diphenylamin ein isomeres Trinitrotriphenylamin zu erhalten, moleculare Mengen dieser Verbindungen aufeinander einwirken gelassen. Ich erhielt einen in schönen rubinrothen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich aber nicht als die gesuchte Verbindung, sondern durch Analyse, Synthese und Spaltung als eine lose additionelle Verbindung eines Moleküls Diphenylamin mit zwei Molekülen Pikrylchlorid erwies.

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	43.35	42.97	—	pCt.
H	2.27	2.83	—	»
Cl	10.69	—	10.95	»

Zur Darstellung dieser Verbindung werden Diphenylamin (1 Mol.) und Pikrylchlorid (2 Mol.), in Toluol gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, das Lösungsmittel etwas eingeengt und die alsbald anschliessenden tiefrothen Nadeln aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dieselben schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei $65-66^\circ$, sind ausser in Wasser, in dem sie vollständig unlöslich, sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Kochen mit verdünnter Kalilauge zersetzt sie in pikrinsaures Kali und Diphenylamin.

Um den Imidwasserstoff des Diphenylamins reactionsfähiger zu machen, wurde nun die Reaction so modificirt, dass auf Diphenylaminalkalium $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NK}$ Pikrylchlorid einwirken gelassen wurde. Doch ging eine Reaction erst bei so hoher Temperatur vor sich, dass gleichzeitig Zerstörung des Pikrylchlorids eintrat und der Versuch nicht zu dem gewünschten Ziele führte.

Ein Versuch, aus Bromdinitrobenzol und Diphenylamin ein analoges Dinitrotriphenylamin zu erhalten, führte zu einer ähnlichen, aber viel leichter sich zersetzenden, losen additionellen Verbindung, die nicht näher untersucht wurde.

Ich versuchte nun ferner Triphenylamin zu sulfuriren, da dasselbe sich in reiner concentrirter Schwefelsäure wohl mit prächtig tiefdunkelblauer Farbe löst; es ist dies ein unterscheidendes Merkmal von Diphenylamin, dessen Lösung in salpetrigsäurefreier Schwefelsäure vollständig farblos ist. Da aber selbst Erwärmen bis zu 150° nicht zu einer Sulfosäure führt, so wurde zu diesem Zwecke rauchende Schwefelsäure verwandt. Bei dem Arbeiten mit kleinen Mengen erhielt ich nur ein Trisubstitutionsderivat, ganz analog wie beim Nitriren am leichtesten und quantitativ die Trinitroverbindung entsteht; es scheinen sich also bei allen Reactionen diejenigen Derivate vorzugsweise zu bilden, bei denen alle drei Kerne gleichmässig substituirt sind.

Triphenylamintrisulfosaures Natrium, $N(C_6H_4SO_3Na)_3$.

In einen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure trägt man allmählich, unter Erwärmen bis auf 60° feingepulvertes Triphenylamin ein und hält, nachdem alles gelöst, noch kurze Zeit die Temperatur constant. Die tiefdunkelblaue Lösung wird in Wasser gegossen und aus ihr in bekannter Weise das Baryumsalz der Sulfosäure erhalten.

Das zur Analyse verwandte Natriumsalz, nach üblicher Methode aus dem Baryumsalz gewonnen, ist, aus siedendem ca. 95 procentigen Alkohol umkrystallisirt, ein in Wasser äusserst leicht, in heissem verdünnten Alkohol schwer, in absolutem Alkohol unlösliches, weisses krystallinisches Pulver.

Ber. für $C_{18}H_{12}NS_3O_9Na_3$	Gefunden
Na 12.52	12.41 pCt.

Diphenylnaphtylamin, $N(C_6H_5)_2C_{10}H_7$.

Um eine homologe tertiäre rein aromatische Base zu erhalten, liess ich zur Darstellung dieser Verbindung α -Bromnaphtalin auf Diphenylamin kalium einwirken.

20 g Diphenylamin werden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr in circa 15 ccm Anilin gelöst und auf dem Sandbade zum Sieden gebracht. In die kochende Lösung werden sehr allmählich 3 bis 3.5 g Kalium eingetragen, die sich unter Wasserstoffentwicklung lösen, hierauf zu der braun-schwarz gewordenen Masse 20 g α -Bromnaphtalin allmählich zuziessen gelassen; dieselbe schäumt stark auf und reichliche Mengen Bromkalium scheiden sich ab. Zur Vollendung der Reaction kocht man noch ca. $\frac{1}{4}$ Stunde, giesst dann die schwarze, bald erstarrende Masse in ein Destillirkölbchen, den Rest spült man mit Benzol nach und fractionirt, und zwar, nachdem alles Anilin übergegangen, unter einem verminderten Druck von 80—85 mm. Bei diesem geht bei $230-260^\circ$ zuerst noch ziemlich viel unverändertes Diphenylamin über, wonach sich das Thermometer bei $335-340^\circ$ constant einstellt. Der bei dieser Temperatur übergehende Antheil bildet ein grünbraunes fluorescirendes Harz, das auch in der Kältemischung nicht fest wird. Es wird mit siedendem Aceton, in dem es sich spielend löst, aufgenommen und mit verdünntem Alkohol versetzt. Beim längeren Stehen fallen grauweisse Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus kochendem, verdünntem Alkohol die Verbindung als schöne, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 142° liefern.

Dieselben sind sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und in der Wärme in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, so gut wie nicht löslich in kaltem verdünnten Alkohol, unlöslich in Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit hellgrüner Farbe, beim Erwärmen bildet sich sofort eine Sulfosäure, ein charakteristischer Unterschied von Triphenylamin.

	Ber. für $C_{22}H_{17}N$	Gefunden
C	89.49	89.28 pCt.
H	5.76	6.09 »

Ich habe vergeblich versucht, diese Reaction auf das analoge β -Dinaphtylamin zu übertragen, indem ich sowohl Brombenzol, als α -Bromnaphtalin auf dasselbe einwirken liess. Die Ursache der Misserfolge ist wahrscheinlich in der zu schwachen Einwirkung des Kaliums auf Dinaphtylamin und in der zu hohen Temperatur des Reactionsprocesses zu suchen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

405. E. Loewe: Zur Constitution des Dinitro- β -Naphtols.

(Eingegangen am 4. August.)

Bei der technischen Bedeutung, welche das Martiusgelb gefunden hat, schien es von Interesse, dessen einziges Isomeres, das von Walach und Wichelhaus (diese Berichte III, 846) zuerst dargestellte Dinitro- β -naphtol näher zu untersuchen, namentlich auch in Bezug auf seine Constitution. Zwar haben bereits Graebe und Drews in ihrer Arbeit über Dinitro- β -naphtol (diese Berichte XVII, 1171) mitgetheilt, dass bei der Oxydation dieses Körpers die β -Nitrophtalsäure (1, 2, 4) entsteht, woraus hervorgeht, dass beim Nitriren des β -Naphtols in jeden der beiden Ringe des Naphtalins eine Nitrogruppe tritt und diejenige, welche sich nicht im hydroxylierten Ring befindet, die β -Stellung einnimmt. Dagegen bleibt noch die Frage offen, welche der beiden β -Stellungen dieses Kernes sie einnimmt, und ferner die nach der Stellung der Nitrogruppe im hydroxylierten Kerne. Vor der Entscheidung dieser Fragen schien es mir noch wichtig zur genaueren Charakterisirung des Dinitro- β -naphtols einige Derivate desselben darzustellen.

Als Ausgangsmaterial habe ich das Dinitro- β -naphtolkalium nach Graebe und Drews (diese Berichte XVII, 1171) in bedeutendem Maassstabe dargestellt.

Beiläufig erwähne ich das noch nicht beschriebene Baryumsalz des Dinitro- β -naphtols, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$, welches aus dem Kalisalz durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten wird. Es krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und dann eine ziegelrothe Farbe annehmen.