

Das Anhydrid der symmetrischen Diäthylbernsteinsäure lieferte, in analoger Weise behandelt, das schon bekannte Xeronsäureanhydrid, so dass die Reihe der homologen Maleïnsäureanhydride nunmehr folgendermaassen vervollständigt ist:

Anhydrid der			
Maleïnsäure	H.	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} \text{---} \text{CH} \\ \text{H} \end{array}$	Siedepunkt 202°,
Citraconsäure	CH ₃ .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} \text{---} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	» 214°,
Pyrocinchonsäure	CH ₃ .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} \text{---} \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	» 226°,
Aethylmaleïnsäure	C ₂ H ₅ .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} \text{---} \dot{\text{C}} \cdot \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	» 229°,
Aethylmethylmaleïnsäure	C ₂ H ₅ .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} \text{---} \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	» 237°,
Xeronsäure	C ₂ H ₅ .	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \dot{\text{C}} \text{---} \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	» 242°.

Die Ueberführung der von uns dargestellten Anhydride in ihre Derivate und den Vergleich mit den von R. Fittig¹⁾ und seinen Schülern neuerdings beschriebenen ungesättigten Säuren haben wir begonnen.

564. O. Ernst: Ueber einige Abkömmlinge des Diphenylamins.

(Eingegangen am 24. November.)

Im neunten Jahrgange dieser Berichte (S. 760) beschrieb Laubenheim ein Nitrochlordiphenylamin, welches genannter Forscher durch Einwirkung von *m-p*-Dinitrochlorbenzol auf Anilin darstellte.

Ich habe, ausgehend von diesem Nitrochlordiphenylamin, schon vor längerer Zeit im Universitätslaboratorium zu Basel einige neue Derivate des Diphenylamins dargestellt, die ich hiermit bekannt geben möchte.

Amidochlordiphenylamin, C₆H₅ · NH¹ · C₆H₃ · NH² · Cl.

Die Reduction des Nitrochlordiphenylamins lässt sich leicht durch Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure bewerkstelligen, wenn eine grössere

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 1 ff.

Menge Alkohol zugegen ist, weil Letzterer lösend auf den Nitrokörper wirkt. Es wurde zum Zwecke der Reduction die Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, und der Nitrokörper portionsweise in das warme, einige Stückchen Zinn enthaltende Gemisch eingetragen. Nach vollendeter Reduction wurde der Alkohol durch Abdampfen entfernt und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das Zinndoppelsalz des Amidochlordiphenylamins abgeschieden.

Das freie Amin konnte leicht rein erhalten werden, indem man die alkoholische Lösung des Zinndoppelsalzes durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreite, das Filtrat concentrirte, unter guter Kühlung langsam wässriges Ammoniak im Ueberschuss hinzufügte und schliesslich mit Wasser verdünnte. Man erhielt so das Amidochlordiphenylamin als weisse krystallinische Ausscheidung.

Aus 70 procentigem Alkohol einige Male umkrystallisirt, bildet es lange farblose Nadeln, welche bei 99° schmelzen und in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind.

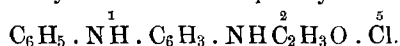
	Ber. für C ₁₂ H ₁₁ N ₂ Cl	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	65.90	65.92	—	—	pCt.
H	5.04	5.39	—	—	»
N	12.81	—	13.24	—	»
Cl	16.25	—	—	16.01	»

Mit Säuren bildet Amidochlordiphenylamin Salze. Das Pikrat bildet röthlich gelbbraune Blättchen, deren Zusammensetzung der Formel: C₁₂H₁₁N₂Cl, C₆H₃N₃O₇ entspricht.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	48.27	48.29	—	pCt.
H	3.13	3.51	—	»
N	15.64	—	16.03	»

Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf Amidochlordiphenylamin ein und zwar erhält man, je nach Wahl der Bedingungen, ein Monacetyl-derivat oder eine Aethenylbase.

Acetylamidochlordiphenylamin,

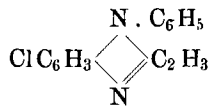


Bringt man Amidochlordiphenylamin mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid zusammen, und trägt Sorge dafür, dass die Temperatur des Gemisches 100° nicht übersteigt, so erhält man ein Monacetylderivat. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet das Acetylamidochlordiphenylamin seidenartig glänzende Nadeln, die sich in Aether und Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Benzol da-

gegen erst beim Erwärmen lösen. Eisessig nimmt den Körper gleichfalls leicht auf, durch Wasserzusatz wird er wieder krystallinisch abgeschieden. Sein Schmelzdunkt liegt bei 150°.

Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N ₂ ClO	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 64.49	64.39	—	— pCt.
H 4.99	5.45	—	»
N 10.75	—	11.32	10.80 »

Phenyläthenylchlor-*o*-phenylendiamin
(Aethenyl-*o*-amidochlordiphenylamin),



Wird *o*-Amidochlordiphenylamin kurze Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung gekocht, so entsteht eine Aethenylbase. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser eingedampft und dabei ein halbflüssiger klebriger Rückstand erhalten, welcher nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte. Aus der stark abgekühlten alkoholischen Lösung dieses Rückstandes konnte durch Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und langsames Verdünnen mit kaltem Wasser die freie Aethenylbase in farblosen Nadelchen ausgeschieden werden. Der Körper, welcher das Bestreben zeigt, aus seinen Lösungsmitteln bei der Abscheidung in flüssigem Zustande auszufallen, konnte nur durch Fällung aus seiner alkoholischen Lösung nach eben beschriebener Art mangelhaft gereinigt werden. Er zeigt ausgesprochen basische Eigenschaften. Alkohol, Aether und Benzol nehmen ihn mit Leichtigkeit auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 96° (unscharf).

Ber. für C ₁₄ H ₁₁ N ₂ Cl	Gefunden	
	I.	II.
C 69.28	68.71	— pCt.
H 4.53	4.87	— »
N 11.55	—	11.58 »

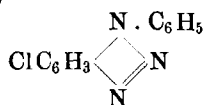
Das Pikrat der Aethenylbase bildet schön gelb gefärbte flache Nadeln, welche ihrem äusseren Ansehen nach der Pikrinsäure sehr ähnlich sind, sich aber schon durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol wesentlich von ihr unterscheiden. In Aether ist das Pikrat unlöslich, Benzol löst nur relativ geringe Mengen davon.

Ber. für C ₁₄ H ₁₁ N ₂ Cl, C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	Gefunden	
	I.	II.
C 50.90	50.86	— pCt.
H 2.97	3.24	— »
N 14.85	—	15.05 »

Durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Aethenylbase scheidet sich das Platindoppelsalz als bräunlich gefärbtes Product aus, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in langen Nadeln erhalten werden kann.

	Ber. für $2\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$, 2HCl , PtCl_4	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	37.56	37.24	—	— pCt.
H	2.68	2.96	—	— »
N	6.27	—	6.62	— »
Pt	21.74	—	—	21.72 »

Phenylazimidochlorbenzol,



o-Amidochlordiphenylamin reagirt mit salpetriger Säure naturgemäss wie ein Orthodiamin, es bildet ein Azimid, dessen Imidwasserstoff in diesem Falle aber durch die Phenylgruppe ersetzt ist. Durch Zusatz von salpetrigsaurem Natron zur, mit concentrirter Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung des *o*-Amidochlordiphenylamins, und durch nachheriges Verdünnen mit Wasser erhält man das Phenylazimidochlorbenzol in Krystallnadeln von röthlicher Farbe. Letztere ist für den Körper nicht typisch, sondern die Folge einer Verunreinigung durch ein Oxydationsproduct des *o*-Amidochlordiphenylamins und lässt sich durch häufiges Umkrystallisiren des Körpers aus heissem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle entfernen. In reinem Zustande bildet das Phenylazimidochlorbenzol prächtige seidenglänzende farblose Nadeln, welche bei 128^0 schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{Cl}$	Gefunden	
		I.	II.
C	62.74	62.74	— pCt.
H	3.48	3.87	— »
N	18.30	—	18.38 »

Farbstoffe aus *o*-Amidochlordiphenylamin.

1. Die sauren Lösungen des *o*-Amidochlordiphenylamins nehmen beim Stehen in offenen Gefässen bald eine violette bis blaue Farbe an. Im Besonderen thut es die essigsäure. Sie färbt sich bald rothviolett und scheidet an der Oberfläche metallisch glänzende Häutchen ab. Diese Eigenschaft des *o*-Amidochlordiphenylamins gab Veranlassung dazu, sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen.

Eine alkoholische Lösung des *o*-Amidochlordiphenylamins wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt und zu der erhitzten Flüssigkeit ein grösseres Quantum wässriger Eisenchloridlösung hinzugefügt.

Es färbte sich das Gemisch hierbei intensiv violettroth und bald schieden sich verfilzte Nadeln ab, welche im auffallenden Licht eine braune Farbe und bronceartigen Schimmer zeigten, im durchfallenden Licht dagegen tief violettblau gefärbt erschienen. Durch Abdampfen des Reaktionsgemisches unter Wasserzusatz wurde die Abscheidung des Oxydationsproductes vervollständigt. Man erhielt dasselbe auf diese Weise in metallisch glänzenden gelbgrünen Nadelchen. Sie stellen das salzsaure Salz des Farbstoffes dar und sind in Alkohol und siedendem Wasser ziemlich leicht löslich. — Durch Zusatz von Ammoniak zur alkoholischen, nicht allzusehr verdünnten Lösung dieses Körpers erhält man die Base des Farbstoffes als braunrothe krystallinische Ausscheidung. In Wasser ist sie vollständig unlöslich, Benzol und Chloroform nehmen sie leicht auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit violetter Farbe gelöst, welche sich bei Wasserzusatz nicht verändert. Keine ihrer Lösungen zeigt Fluorescenz. Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu einer warmen alkoholischen Lösung der Base oder des salzsauren Salzes, so erhält man beim Erkalten das Sulfat in gelbgrünen metallisch glänzenden Blättchen. — Beim Zusammengiessen selbst verdünnter heisser alkoholischen Lösungen der Farbstoffbase (oder des salzsauren Salzes) und Pikrinsäure, und Erkaltenlassen des Gemisches erhält man das Pikrat in prächtigen, dunkelgrünen Nadeln.

Die Zusammensetzung und Constitution des Farbstoffes wurden nicht ermittelt. Der Umstand, dass keine seiner Lösungen, sei es der Base oder eines Salzes, Fluorescenz zeigt, ferner die Thatsache, dass seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure die violette Farbe beim Verdünnen mit Wasser beibehält, sprechen sehr dagegen, dass der Körper zu der Klasse der Azine gehört. Ein in einer kürzlich erschienenen Mittheilung von Schöpf¹⁾ flüchtig erwähntes Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins dürfte eine ähnliche Zusammensetzung haben.

2. Zum Zwecke der Einführung einer Phenylgruppe in das *o*-Amidochlordiphenylamin erhitze ich dieses mit salzsaurem Anilin (1 Molekül) und weiterem Anilin im zugeschmolzenen Rohr auf 220°, welche Temperatur ungefähr während einer Stunde constant gehalten wurde. Nach dem Erkalten war der Inhalt der Röhre zu einer dunkelblauen Masse erstarrt, deren salzsaurer Auszug eine kornblumenblaue Farbe besass und einen gleichartig gefärbten Rückstand hinterliess. Letzterer war in Alkohol nur wenig löslich. Die verdünnte blaue Lösung zeigte eine prächtige kupferrothe Fluorescenz. Bei Zusatz von Ammoniak nahm die Lösung eine rothviolette Farbe an und fluorescirte nun intensiv gelbroth. Ohne Zweifel gehört dieser Farb-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1843.

stoff, welcher damals nicht weiter untersucht wurde, zu der bis vor Kurzem wenig bekannten Klasse der Fluorindine, in deren Constitutionsverhältnisse wir durch die interessanten Arbeiten von O. Fischer und Hepp¹⁾ einen Einblick erhalten haben. Einen ebensolchen blauen Farbstoff erhält man beim blossen Erhitzen von salzsaurem *o*-Amidochlordiphenylamin auf 200°. Möglicherweise sind beide Körper identisch.

Im Nachfolgenden seien noch einige, bis jetzt unbekannt gebliebene Einwirkungsproducte des *o*-*p*-Dinitrochlorbenzols mitgetheilt:

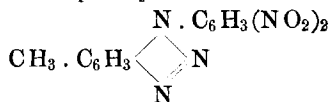
Dinitrophenylamidotolylamin,



o-*p*-Dinitrochlorbenzol wirkt leicht auf *o*-Toluyldiamin ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 : \overset{3}{\text{N}}\text{H}_2 : \overset{4}{\text{N}}\text{H}_2$) ein unter Bildung von Dinitrophenylamidotolylamin. Beide Substanzen wurden in molecularem Verhältniss bei Gegenwart von essigsauerm Natron in alkoholischer Lösung einige Stunden in der Wärme auf einander einwirken gelassen. Die Lösung färbte sich hierbei gelbbraun und es fiel Kochsalz nieder. Beim Erkalten schied sich eine gelbe Krystallmasse aus, welche zunächst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen wurde. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol konnte aus dieser Krystallmasse ein, in prächtigen braungelben Nadeln krystallisirender Körper gewonnen werden, welcher sich in Säuren mit hellgelber Farbe löst und demgemäss basische Eigenschaften besitzt. Wasser löst ihn nicht, Benzol und Chloroform dagegen leicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147°.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O ₄ N ₄	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	54.17	53.95	—	»
H	4.17	4.35	—	»
N	19.44	—	19.68	»

Dinitrophenylazimidotoluol,



Das eben beschriebene Dinitrophenylamidotolylamin ist ein phenylirtes Orthodiamin und reagirt demgemäss mit salpetriger Säure unter Bildung eines Azimides. Lässt man salpetrigsaueres Natron auf in

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2789.

verdünnter Schwefelsäure gelöstes Dinitrophenylamidotolylamin einwirken, so erhält man einen weisslichen Körper als Ausscheidung, welcher, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, feine, seidenartig glänzende, leicht braungelb gefärbte Nadelchen bildet. Dieselben schmelzen bei 186°, sind fast unlöslich in Aether, werden dagegen von Benzol, Chloroform und Eisessig leicht gelöst.

Ber. für C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₄		Gefunden	
		I.	II.
C	52.17	51.87	— pCt.
H	3.01	3.23	— »
N	23.41	—	23.48 »

Dinitrophenyl- β -naphthylamin, C₁₀H₇.¹NH.C₆H₃.²NO₂.⁴NO₂.

o-p-Dinitrochlorbenzol wurde in siedendem Alkohol in Gegenwart von krystallisirtem essigsauerm Natron auf β -Naphthylamin einwirken gelassen. Schon während der Reaction fiel aus der gelbrothen Lösung ein ziegelrother Niederschlag aus, welcher sich beim Erkalten und längeren Stehen der Lösung noch vermehrte. Der Körper wurde aus siedendem Alkohol, wovon jedoch verhältnissmässig grosse Quantitäten erforderlich waren, umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179°.

Ber. für C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₄		Gefunden	
		I.	II.
C	62.13	62.19	— pCt.
H	3.56	3,80	— »
N	13.60	—	13.78 »

Dinitrophenyl- β -naphthol, C₁₀H₇.¹O.C₆H₃.²NO₂N¹O₂.

Während *o-p*-Dinitrochlorbenzol auf Phenol nur bei Anwendung eines Phenolsalzes einwirkt, reagirt es auf β -Naphthol schon, wenn man die bei der Umsetzung auftretende Salzsäure durch essigsaueres Natron bindet.

o-p-Dinitrochlorbenzol, β -Naphthol und krystallisirtes essigsaueres Natron wurden in Alkohol gelöst und mehrere Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Beim Erkalten fiel ein gelbes Oel aus, welches nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte. Aus der überstehenden alkoholischen Flüssigkeit krystallisirten hellgelbe, sternförmig gruppirte Nadelchen aus. Sie wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Von Benzol und Chloroform werden sie sehr leicht gelöst, weniger leicht von Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 95°.

Ber. für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₅		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	61.93	61.91	62.32	— pCt.
H	3.23	3.55	3.69	— »
N	9.03	—	—	9.26 »

Die Reductionsproducte der Körper: Dinitrophenylamidotolylamin, Dinitrophenyl- β -naphtylamin und Dinitrophenyl- β -naphthol wurden auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel geprüft. Beim Diamidophenylamidotolylamin und Diamidophenyl- β -naphtylamin konnte mit Sicherheit Azurbildung constatirt werden, während Diamidophenyl- β -naphthol keine Farbstoffbildung (Oxazinbildung) zeigte, was auch aus theoretischen Gründen nicht gut möglich ist.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Professor Dr. R. Nietzki für den während der Arbeit erteilten bewährten Rath meinen innigsten Dank auszusprechen.

Wiesbaden, im November 1890.

565. C. Schotten: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Basen bei Gegenwart von Alkali.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. November.)

Eine den obigen Titel führende Mittheilung leitet Herr W. Marckwald in dem zuletzt erschienenen Heft 16 dieser Berichte mit dem folgenden, stilistisch vielleicht nicht tadellosen Satze ein:

»In Heft 14 dieser Berichte hat O. Hinsberg über eine ausgedehntere Anwendbarkeit der sogenannten Baumannschen Reaction berichtet, zu deren Ergänzung die folgende kurze Mittheilung bestimmt ist.«

Verfasser theilt dann die Beobachtungen mit, dass sich Phosgen in Benzollösung leicht mit wässrigen Lösungen organischer Basen zur Reaction bringen lässt, welche mit einem beliebigen Ueberschuss von Alkali zur Bindung der Salzsäure versetzt sind, und ferner dass nach dem analogen Verfahren sich auch aus Chlorkohlensäureäther die Urethane mit Leichtigkeit gewinnen lassen. Im Eingang seiner oben citirten Abhandlung in Heft 14 äussert sich nun Hinsberg:

»Wie Hr. Prof. Baumann mir mitgetheilt hat, ist jedoch nicht er der Erste, welcher durch Einwirkung von Benzoylchlorid und wässriger Alkalilauge Benzoylverbindungen dargestellt hat, sondern C. Schotten, welcher auf diesem Wege zuerst das Benzoylpiperidin gewonnen hat (diese Berichte XVII, 2545).«