

43. Johan Gram: Ueber *p*-Diamidodiphenylmethan.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Das Diamidodiphenylmethan ist bisher noch wenig untersucht worden. Es wurde von Doer<sup>1)</sup> durch Reduction von Dinitrodiphenylmethan erhalten; seitdem findet sich über diesen Gegenstand in der Literatur nur noch eine Notiz von Staedel und Haase<sup>2)</sup>, die übereinstimmend mit Doer den Schmelzpunkt zu 85° angeben und auch die Diacetylverbindung beschreiben.

In neuester Zeit hat das Diamidodiphenylmethan ein grösseres Interesse erlangt, da es zur Darstellung von Fuchsin verwendet wird. Nach dem D. R.-P. 53937 wird die Verbindung durch Erwärmen von Anhydroformaldehydanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt. Durch Erhitzen mit Anilin oder *o*-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels soll das Diamidodiphenylmethan glatt in Pararosanilin resp. Rosanilin übergeführt werden.

Da somit das Diamidodiphenylmethan ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, so habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Täuber eine Untersuchung desselben in Angriff genommen und möchte heute in aller Kürze über die bisherigen Ergebnisse Bericht erstatten, um mir das betretene Arbeitsgebiet für einige Zeit zu reserviren.

Das Rohmaterial wurde mir von den Inhabern des D. R.-P. 53937, den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt.

Dasselbe, eine graue, krystallinische Masse, wurde zur Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt, die wässrige Lösung des letzteren mit wenig Zinnchlorür erwärmt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde sodann sehr stark concentrirt und durch Zusatz von viel rauchender Salzsäure das salzsaure Salz zur Abscheidung gebracht. Wenn die Menge des angewandten Zinnchlorürs nicht zu gering bemessen war, so wird das salzsaure Salz als rein weisse krystallinische Masse erhalten.

Eine für die meisten Zwecke hinreichende Reinigung des Diamidodiphenylmethans erreicht man auch durch partielle Fällung der Base aus ihrer Lösung in verdünnter Salzsäure mit Ammoniak, indem dabei die Verunreinigungen zuerst ausfallen.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Diamidodiphenylmethan weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 85°. In Wasser ist die Base wenig, leicht dagegen in Alkohol und Benzol löslich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 796.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2577.

Das durch Kochen der Verbindung mit Eisessig erhaltliche Diacetyl-derivat besitzt, wie auch Staedel und Haase angeben, den Schmelzpunkt 228°. Die durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Diamidodiphenylmethans mit Benzaldehyd entstehende Dibenzylidenverbindung schmilzt bei 125°. Sie fällt sofort in Form glänzender, farbloser Krystallblätter aus.

Beide Verbindungen wurden analysirt und ergaben die erwartete Zusammensetzung:

Diacetylverbindung:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$
H	6.71	6.38 pCt.
C	72.10	72.34 »

Dibenzylidenverbindung:

	Gefunden	Ber. für $C_{27}H_{22}N_2$
H	6.02	5.88 pCt.
C	86.37	86.63 »

Die Acetylverbindung wurde durch Eintragen in die 5fache Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 nitriert, und die dabei entstehende, mit Wasser abgeschiedene Nitracetylverbindung aus Eisessig umkrystallisirt. Sie bildet citronengelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Die Verbindung löst sich leicht in Phenol, ziemlich schwer in Eisessig, wenig in Alkohol, Benzol und Toluol und nur spurenweise in Aether und in Wasser.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_4O_6$
H	4.31	4.30 pCt.
C	54.58	54.83 »
N	15.52	15.05 »

Durch gelindes Erwärmen mit der berechneten Menge Kalilauge und etwas Alkohol wird die Nitracetylverbindung verseift unter Bildung von *m*-Dinitro-*p*-diamidodiphenylmethan. Dasselbe lässt sich aus einem Gemenge von Phenol und Alkohol umkrystallisiren. Dabei erhält man es in rothen Nadelchen vom Schmelzpunkt 224°. In etwa 20procentiger Salzsäure löst sich die Verbindung, durch Wasser wird sie aus der Lösung wieder abgeschieden.

Durch dieses Verhalten, sowie durch die Eigenschaft ihres Reductionsproductes, mit *o*-Diketonen, wie Dioxyweinsäure, unter Bildung von Azinen zu reagiren, wird die *o*-Stellung der Nitrogruppen zu den Amidgruppen erwiesen.

Ein anderes Dinitroderivat, nämlich *o*-Dinitro-*p*-diamidodiphenylmethan, wurde durch directes Nitriren des Diamidodiphenylmethans in viel concentrirter Schwefelsäure mit 2 Molekülen Kalisalpeter erhalten.

Das aus dem Reactionsgemisch mit Ammoniak gefällte Rohproduct wurde durch Lösen in heisser verdünnter Salzsäure, nochmalige Fällung der filtrirten Lösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt und dabei in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $202^{\circ}$  erhalten. Die Verbindung bildet ein in farblosen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, welches durch Erwärmen auf  $100^{\circ}$  und auch durch viel Wasser theilweise zerlegt wird.

Die Nitrobase löst sich leicht in Alkohol und in Phenol, schwerer in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O_4$
H	4.65	4.17 pCt.
C	54.12	54.17 „
N	19.85	19.44 „

Ich beabsichtige in erster Linie aus den beiden beschriebenen Nitrokörpern durch Eliminirung der Amidogruppen das *m*-Dinitro- und *o*-Dinitrodiphenylmethan darzustellen und deren Reductionsproducte, die ja Isomere des Ausgangsmaterials sind, einem näheren Studium zu unterwerfen.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 44. G. Pulvermacher: Ueber einige Reactionen des Trithioformaldehyds und Formaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXII.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Bindung zweier Stickstoffatome an die Methylengruppe und mithin die Darstellung von Derivaten des bisher vergeblich gesuchten Methylendiamins,  $CH_2(NH_2)_2$ , ist schon verschiedentlich in Angriff genommen worden. So erhielt Kolotow <sup>1)</sup> aus Formaldehyd und Diäthylamin das Tetraäthylmethylendiamin. Lermontoff <sup>2)</sup> gewann

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1885, 229—250 und diese Berichte XVIII, 611 Ref.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1255.