

Das Sulfat scheidet sich aus heisser, nicht zu verdünnter Schwefelsäure in Flocken ab, welche aus heissem Alkohol umkrySTALLISIRT, schöne seidenglänzende Blättchen bilden.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_9N_2)_2H_2SO_4$
H_2SO_4	22.4	22.5 pCt.

Methylmethenylnaphtylenamidin.

Ein Molekül der Anhydrobase wurde mit 10 Th. Holzgeist und 1 Mol. Jodmethyl unter Druck 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das gelbgefärbte Reactionsproduct wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, getrocknet und destillirt. Bei 286° ging ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches bisher noch nicht im erstarrten Zustand erhalten werden konnte. Dasselbe zeigt in Alkohol und Aether eine schöne blaue Fluorescens.

Das salzsaure Salz wird aus alkoholischer Salzsäure in farblosen, kleinen Nadelchen erhalten, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2HCl$
C	65.64	65.9 pCt.
H	5.3	5.0 »
Cl	15.5	16.2 »

Wie man aus diesen Thatsachen ersieht, ist das tertiäre Methylmethenylnaphtylenamidin verschieden vom Einwirkungsproducte des Formaldehyds auf Naphtylendiamin in neutraler Lösung.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt und sollen sich auch auf andere Aldehyde erstrecken.

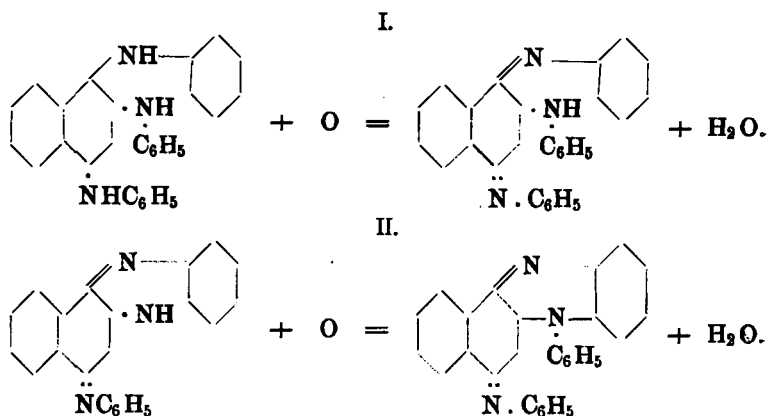
404. O. Brunck: Ueber einige Derivate des Diphenylparaphenylendiamins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. August).

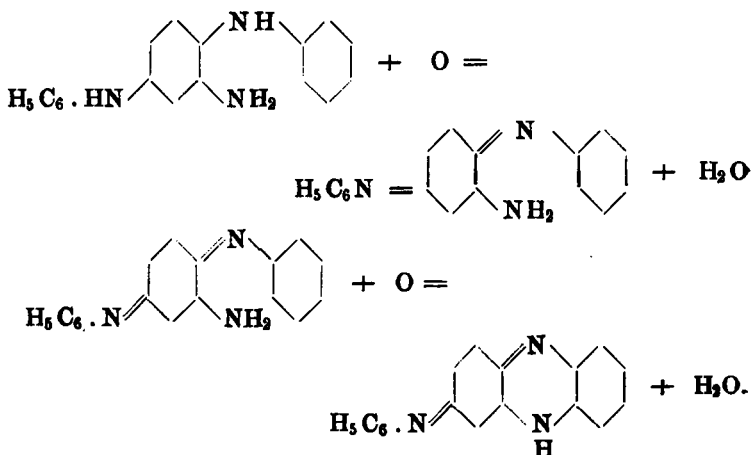
Bei der Darstellung von Rosindulinen aus Nitrosobasen der Naphtalinreihe und Anilin konnten O. Fischer und E. Hepp als Nebenproducte Tri- und Tetranilidonaphtalin isoliren, die sie durch Reduction von vorübergehend gebildetem Anilidonaphtochinonanil entstanden erklärten¹⁾. Das Trianilidonaphtalin lässt sich nun mit Leichtigkeit zu Rosindulin oxydiren, wobei in erster Phase wieder Anilidonaphtochinondianil zurückgebildet wird, das dann durch Zufuhr eines weiteren Atoms Sauerstoff und Wasseraustritt zum Rosindulinmolekül zusammenklappt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 251.



Auf Veranlassung des Herrn Prof. O. Fischer unternahm ich es, zu untersuchen, ob homologe Triamine der Benzolreihe ein gleiches Verhalten zeigen würden und man auf diesem Wege zu einfachen Typen von Indulinen der Benzolreihe gelangen könnte. Denn gerade diese sind bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Induline sehr schwer zu erhalten, da durch Einwirkung der entstehenden Nebenproducte fast nur complicirte Derivate gebildet werden.

Da nun ein Trianilidobenzol bis jetzt noch unbekannt ist, wurde zunächst versucht, in das Dianilidobenzol (1, 4), das Calm'sche Diphenylparaphenylendiamin, eine Amidogruppe einzuführen. Es war dann zu erwarten, dass ein solcher Körper bei analogem Verhalten wie das Trianilidonaphthalin durch Oxydation zuerst in ein Indamin und dann unter Ringschliessung in ein Isomeres des von Fischer und Hepp¹⁾ aufgefundenen Benzolindulins von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3$ übergehen würde im Sinne folgender Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 838.

Die Darstellung von Amidodiphenylparaphenylendiamin war in der Weise gedacht, dass in die Diacetylverbindung des Diphenylparaphenylendiamins zuerst eine Nitrogruppe eingeführt und der entstandene Körper verseift werden sollte. Bei der darauf folgenden Reaction musste dann die gesuchte Amidoverbindung erhalten werden, wenn nicht, was ja allerdings von vornherein sehr unwahrscheinlich war, die Nitrogruppe in einen Seitenkern eintrat.

Leider scheiterte der Versuch an dem ganz eigenthümlichen Verhalten, welches das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin sowohl gegen Alkalien wie gegen Säuren zeigt, indem es sich gegen letztere ungemein beständig erwies, während es mit Alkalien in ganz anderem Sinne, als erwartet, reagirt und dabei ein Körper gebildet wird, der durch sein merkwürdiges Verhalten als Repräsentant einer ganz neuen Körperklasse erscheint. Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate seien in Folgendem kurz beschrieben.

Das zur Verwendung gelangte Diphenylparaphenylendiamin war zum grössten Theil nach der Methode von Calm¹⁾ aus Hydrochinon, Anilin, Chlorcalcium und Chlorzink dargestellt, theilweise aber auch nach O. Fischer und Wacker²⁾ aus Nitrosodiphenylamin und Phenylhydrazin. Bezüglich des Schmelzpunktes dieses Körpers existiren sehr verschiedene Angaben. Calm giebt denselben bei 152° an, die beiden anderen Forscher bei 145°. Bandrowsky³⁾ erhielt schliesslich durch Reduction von Chinondianil ein Diphenylparaphenylendiamin vom Schmelzpunkte 132—135° und behauptet, dass auch das von ihm zur Controlle nach der Methode von Calm dargestellte Product denselben niedrigen Schmelzpunkt gezeigt habe. — Das von mir verwendete, nach der Methode von Calm dargestellte sehr reine Product schmolz bei 146°, also fast gleich wie das Diphenylparaphenylendiamin nach Fischer und Wacker.

Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin.

Die Diacetylverbindung wurde nach Calm durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten und besass den von Calm angegebenen Schmelzpunkt von 191°, gleichgültig, nach welcherlei Methode dargestelltes Ausgangsmaterial zur Verwendung gelangt war.

Je 2 g der Acetylverbindung werden mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.40 auf dem Wasserbade soweit erwärmt, bis die Substanz beginnt, sich zu lösen. Hierauf wird das Kölbchen vom Wasserbade entfernt und durch häufiges Umschütteln vollständige Lösung herbeigeführt. Die rothe Flüssigkeit wird in Eiswasser gegossen und

¹⁾ Diese Berichte XXVI, 2805.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2609.

³⁾ W. Monatsh. 1887.

der abgeschiedene blassgelbe Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Die Masse wird dann in Benzol gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit Ligroïn versetzt, worauf sich beim Stehen eine rothbraune schmierige Masse abscheidet. Aus der abgessenen, klaren, goldgelben Lösung krystallisirt die Nitroverbindung in kleinen, am Glase festhaftenden, warzenförmigen Aggregaten. Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt erhält man das Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin in langen, seideglänzenden, blassgelben Nadeln, die meist zu grossen Büscheln vereinigt sind.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Wasser; er schmilzt bei 160°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{19}N_2O_2 \cdot NO_2$
N	11.3	11.4 pCt.

Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der angewendeten Diacetylverbindung und nimmt ab, je mehr Ausgangsmaterial zu einer Operation verwendet wird und je höher die Temperatur dabei steigt.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin.

Um aus der Verbindung die beiden Acetylgruppen zu entfernen, wurde die in Alkohol gelöste Substanz mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Aetzkalis versetzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelroth und nach etwa halbstündigem Kochen am Rückflusskühler hatte dieselbe eine tiefbordeauxrothe Farbe angenommen. Durch Wasser wurde ein braunvioletter Körper ausgefällt, der abfiltrirt, gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus viel Alkohol scheiden sich bei längerem Stehen prächtige violette, metallglänzende Blättchen ab, während man aus concentrirter Lösung den Körper als blauvioletes, prachtvoll irisirendes Pulver erhält. Derselbe löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. — Der Schmelzpunkt ist undeutlich. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft der Körper lebhaft. Bei der ersten Analyse wurde beim Erhitzen der Substanz das Rohr mit grosser Gewalt zertrümmert. Nur beim Vertheilen der Substanz auf eine lange Schicht gepulverten Kupferoxyds gelingt es, eine regelmässige Verbrennung zu erzielen. Die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Substanz ergab folgende Daten bei der Analyse:

C	69.7	70.0	— pCt.
H	5.5	5.5	— »
N	—	—	13.8 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ergab für die in Eisessig gelöste Substanz im Mittel einen Werth von 264, woraus hervorgeht, dass nur innerhalb eines Moleküls die Reaction stattgefunden hat.

Gegen die erste Vermuthung, dass hier ein Azoxykörper vorliege, spricht ausser dem niedrigen Moleculargewicht auch die Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen Reductionsmittel; mit alkoholischem Schwefelammonium längere Zeit unter Druck auf 150° erhitzt, bleibt er vollständig unverändert. Mit Zinkstaub in alkalischer Lösung gekocht wird der Körper entfärbt, trübt sich aber an der Luft sofort wieder. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird Anilin abgespalten und es konnte ein wohlcharakterisirter, farbloser Körper mit den Eigenschaften eines Phenols erhalten werden. Dies Verhalten spricht auch gegen das Vorhandensein einer Nitrogruppe im Molekül.

Es wurde nun das Verhalten des Diphenylparaphenylendiamins sowie seiner Diacetylverbindung gegen alkoholische Kalilauge geprüft. Aus beiden Verbindungen wurde bei längerem Kochen ein rothbrauner, in schönen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch mit dem Bandrowsky'schen Diphenylparaazophenylen oder Chinondianil erwies. Und wirklich scheinen in dem violetten Körper die beiden Stickstoffatome doppelt gebunden zu sein; denn wenn man ihn mit 20procentiger Salzsäure unter Druck auf 130° erhitzt, so wird Anilin abgespalten und man erhält eine schwarze kohlige Masse, die deutlichen Chinongeruch erkennen lässt. Leider gelang es nicht, ein krystallisirtes Spaltungsproduct zu erhalten, vielmehr war bei den verschiedensten Versuchen die Substanz entweder ganz intact geblieben oder gleich verkohlt. — Doch spricht gegen die Annahme eines Chinonimderivates abgesehen von dem verschiedenen Verhalten gegen Reductionsmittel auch das Verhalten des Körpers gegen Anilin. Denn während z. B. Chinondianil beim Schmelzen mit Anilin leicht Azophenin bildet, wird der violette Körper hierbei auch bei längerem Erhitzen gar nicht angegriffen.

Der basische Charakter der Verbindung ist äusserst schwach. In alkoholischer Lösung entsteht durch Salzsäure ein gelbes, krystallisirendes Salz, das aber schon auf Zusatz von wenig Wasser dissociirt. Dieser Umstand lässt auch die Annahme einer ringförmigen Bindung der Stickstoffatome als unwahrscheinlich erscheinen.

Auch das durch Zinn und Salzsäure erhaltene Reductionsproduct giebt über die Constitution dieses merkwürdigen Körpers keinen Aufschluss. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man dasselbe als krystallinisches, silbergraues Pulver, das sich an der Luft langsam braun färbt. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und ätzenden Alkalien. Aus der alkalischen Lösung wird er durch Koblenssäure wieder gefällt. Mit Eisenchlorid färbt er sich bordeauxroth, ebenso mit Salpetersäure.

Analyse:

		Gefunden	
C	71.8	pCt.	
H	7.4	»	
N	17.6	»	

Einwirkung von Säuren auf Mononitrodiacetyldiphenylparaphenylendiamin.

Kocht man diesen Körper in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler, so geht die gelbe Farbe der Lösung in Rothbraun über und durch Wasser wird eine orangerothe amorphe Substanz gefällt, die sich durch ihre ungemein grosse Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln auszeichnet. Es gelang daher auch auf keine Weise, dieselbe in krystallisirter Form zu erhalten. Ich hielt den Körper anfangs für Mononitrodiphenylparaphenylendiamin und unterwarf ihn behufs Darstellung der Amidoverbindung der Reduction mit Schwefelammonium.

1 g des amorphen Pulvers wurde mit 40 ccm alkoholischen Schwefelammoniums im Rohre 8 Stunden auf 130—140° erhitzt. Aus der entstandenen goldgelben Lösung scheidet sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser die Base in krystallinischer Form ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dieselbe rein in Form von prachtvollen, diamantglänzenden, schwach gelb gefärbten Krystallen von rhombischem Habitus. Die Base krystallisirt mit einem Molekül Krystallalkohol. Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle undurchsichtig und verwittern. Die Base schmilzt zwischen 162 und 164° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. In conc. Schwefelsäure löst sie sich schön blau.

Die Analyse der Base, insbesondere aber ihrer Salze ergab, dass nicht das Amidodiphenylparaphenylendiamin vorlag, sondern eine Anhydrobase von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3$. Es war somit nur ein Acetylrest abgespalten worden und zwar der zur Nitrogruppe in Metastellung befindliche. — Der bei der Analyse der Base zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl durch anhaftenden Krystallalkohol, der beim Trocknen nicht gänzlich entfernt werden konnte.

		Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$
C	79.3	79.4	79.3	80.2 pCt.
H	6.4	6.2	6.0	5.7 »
N	14.4	—	—	14.0 »

Salzsaures Salz. Man erhält dasselbe aus salzsäurehaltigem Alkohol in silbergrauen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die bei 250° noch nicht schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}N_3.HCl$
Cl	11.0	10.9 pCt.

Das Platindoppelsalz erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in salzsäurehaltigem Alkohol in gelbgrünen, prismatischen Krystallen. In wässriger Lösung zersetzt sich das Salz beim Erwärmen unter Abscheidung von Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$
Pt	19.1	19.2 pCt.

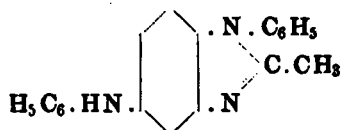
Auch bei tagelangem Kochen des Mononitrodiaacetyldiphenylparaphenylendiamins mit Säure oder auch beim Erhitzen unter Druck gelang es nicht, beide Acetylgruppen zu eliminiren. Bei der darauf folgenden Reduction des entstandenen Productes wurde immer die oben beschriebene Anhydrobase erhalten.

Ganz im Gegensatz steht dies eigenthümliche Verhalten zu den Untersuchungen von Kleemann¹⁾ über den Einfluss einer in den Benzolkern eingetretenen Nitrogruppe auf das Verhalten von acetylrten primären Mono- und Diaminen. Derselbe kam dabei zu dem Resultate, dass eine zu einer acetylrten Amidogruppe in Orthostellung befindliche Nitrogruppe die Basicität der ersteren soweit abschwächt, dass das Säureradical nur noch sehr lose gebunden ist und der betreffende Körper sogar alkalilöslich wird, während das Säureradical an einen zur Nitrogruppe in Metastellung befindlichen Ammoniakrest viel fester gebunden erscheint.

Reducirt man Mononitrodiaacetyldiphenylparaphenylendiamin direct mit Schwefelammonium in gleicher Weise, wie oben beschrieben, so erhält man aus Alkohol krystallisirt eine Base in schönen, farblosen, sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen, vom Schmp. 180°. Dieselbe ist ein der oben beschriebenen Anhydrobase ganz analoger Körper, der ausserdem noch einen Säurerest enthält.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{19}N_3O$
C	77.0	77.4 pCt.
H	6.2	5.6 »
N	12.5	12.3 »

Kocht man die alkoholische Lösung dieser Base mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man das schwefelsaure Salz einer Base, die sich als vollständig identisch mit der oben beschriebenen Anhydrobase erwies. Dieser kommt also folgende Constitution zu:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 334.

Ich versuchte nun, durch Nitriren der Diformyl- und Dibenzoylverbindung des Diphenylparaphenyldiamins zu dem gewünschten Ziele zu gelangen.

Diformyldiphenylparaphenyldiamin.

Man erhält diese Verbindung durch Kochen von Diphenylparaphenyldiamin mit der zehnfachen Gewichtsmenge Ameisensäure vom spec. Gewichte 1,2. Destillirt man den grössten Theil der überschüssigen Säure ab und verdünnt vorsichtig mit Wasser, so scheiden sich beim Stehen prismatische, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln ab. Die Krystallmasse wird mit Soda gewaschen, mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 168° .

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
C	76.2	75.9 pCt.
H	5.3	5.1 »
N	9.0	8.8 »

Bei den verschiedensten Nitrierversuchen konnte nur, wenn in gleicher Weise verfahren wurde wie bei der Diacetylverbindung, ein einheitlicher Körper isolirt werden, der sich aber als die Dinitroverbindung erwies. Derbe, blassgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 215° .

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O_2(NO_2)_2$
N	13.8	13.8 pCt.

Ebenso wenig gelang es, nur eine Nitrogruppe in das schon von Calm¹⁾ beschriebene Dibenzoyldiphenylparaphenyldiamin einzuführen. Verfäht man in gleicher Weise, wie bei den anderen beiden Verbindungen, so erhält man in sehr guter Ausbeute ein in feinen, blassgelben Nadelchen krystallisirendes Product, vom Schmp. 248° , das sich als die Trinitroverbindung erwies. Der Körper ist bedeutend schwerer löslich als die vorhergehend beschriebenen Nitroverbindungen des Diphenylparaphenyldiamins.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O_2(NO_2)_3$
N	11.8 11.84	11.6 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2805.