

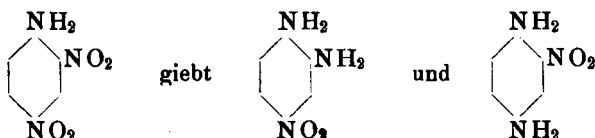
schlagenen Formeln mit ihnen im Einklang steht, so ergibt sich ohne Weiteres, dass die Aetherformel ausgeschlossen werden muss, während die anderen Formeln von Fischer und Nietzki dem Verhalten des *p*-Fuchsin wohl entsprechen, weil sie ausdrücken, dass das Fuchsin ein Salz ist.

Rom, Istituto chimico Juli 1895.

**355. F. Kehrman: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf 1-Amino-2.4-dinitrobenzol und seine Analogen.**

(Eingegangen am 15. Juli.)

Gelegentlich einer Darstellung des von Gottlieb<sup>1)</sup> entdeckten und später von E. Heim<sup>2)</sup> durch Reduction des 1.2.4-Dinitranilins mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellten und weiter untersuchten 4-Nitro-1.2-phenyldiamins machte ich die Beobachtung, dass die alkoholischen Mutterlaugen des Orthodiamins bei freiwilliger Verdunstung dunkelbraune, metallisch grünlänzende Nadeln ausschieden. Meine durch das Aussehen der Krystalle geweckte Vermuthung, dass hier Ladenburg's<sup>3)</sup> Nitroparaphenyldiamin vorlag, hat sich durch die nähere Untersuchung bestätigt. Dieses Nitroparaphenyldiamin ist ein regelmässig in nicht unerheblicher Menge auftretendes Nebenproduct bei der Bereitung des Nitroorthophenyldiamins nach dem Verfahren von Heim. Schwefelammonium führt demnach das 1-Amino-2.4-dinitrobenzol gleichzeitig in die beiden theoretisch vorauszusehenden Diamine über.



Um beide Reductionsproducte zu trennen, kann man den Umstand benutzen, dass das Derivat des Paraphenyldiamins stärker basisch und in Wasser viel löslicher ist, als dasjenige des Orthophenyldiamins. Man verdampft die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen die Hauptmenge des Nitroorthodiamins auskrystallisirt ist, auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht wiederholt mit siedender, stark verdünnter Salzsäure aus und fällt die filtrirte heisse Lösung der Chlorhydrate vorsichtig mit Ammoniak, wodurch es gelingt, fast alles Nitro-

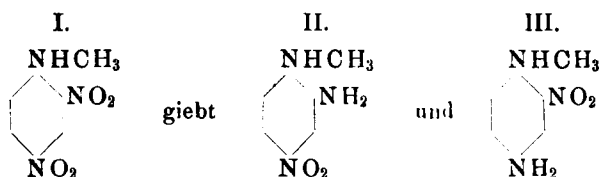
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 85, 27.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2305.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 147.

orthodiamin abzuscheiden. Sobald kein Niederschlag mehr entsteht, wird filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt dann auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak nach dem Abkühlen das Para-Derivat in grün-glänzenden Nadelchen, welche zur vollkommenen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Ein so erhaltenes Präparat zeigte sich mit dem von Ladenburg aus dem Nitrodiacetparaphenyldiamin durch Kochen mit concentrirter Salzsäure erhaltenen 2-Nitro-1.4-phenyldiamin in allen Stücken identisch. Der Schmelzpunkt wurde bei 134—135° gefunden.

Diese Bildungsweise der Nitroparadamine neben den Nitroorthodiaminen durch Reduction der Dinitraniline vom Typus des 1-Amino-2.4-dinitrobenzols mit alkoholischem Schwefelammonium scheint eine sehr allgemeine zu sein. Gemeinsam mit Hrn. Messinger habe ich vor einiger Zeit <sup>1)</sup> das 1.2.4-Dinitromethylanilin (Formel I) mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt und dabei die damals nicht weiter verfolgte Beobachtung gemacht, dass neben dem als Hauptproduct auftretenden Derivat des Orthodiamins (Formel II) in nicht unerheblicher Menge ein die Mutterlaugen roth färbender Körper entsteht, welcher beim freiwilligen Verdunsten in dicken grün-glänzenden Prismen krystallisirte. Die Wiederaufnahme dieser Beobachtung hat nun ergeben, dass auch in diesem Falle das entsprechende Derivat des Paradiamins (Formel III) vorlag.



Dasselbe kann in der beschriebenen Art und Weise leicht von dem Orthodiamin getrennt werden und krystallisirt aus siedendem Wasser in fast schwarzen messingglänzenden Prismen, welche beim Zerreiben ein rothes Pulver geben und in Wasser mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 109—110°. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknete fein gepulverte Substanz verwendet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 50.30, H 5.38, N 25.15.

Gef. \* \* 50.81, » 5.51, » 25.39.

In verdünnten Säuren löst sich die Base unter Bildung rothgelber, gut krystallisirender, leicht löslicher Salze.

Wie Hr. Radermacher kürzlich gefunden hat, liefert auch das aus Dinitrochlorbenzol und Anilin entstehende 1.2.4-Dinitrodiphenyl-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. (II) 46, 573.

amin bei der Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium neben Nitrophenyl-*o*-phenylendiamin eine zweite Base, nach ihren Eigenschaften zu urtheilen, das entsprechende Nitrophenylparaphenylendiamin.

Die Schlussfolgerung, welche Heim aus den Resultaten seiner Versuche über die Reduction aromatischer Dinitraminokörper zieht, dass nämlich die Amidirung durch Schwefelammonium in Ortho-Stellung zur Aminogruppe stattfinde, kann jedenfalls nicht länger aufrecht erhalten werden, da auch gleichzeitig und unabhängig davon die in Para-Stellung befindliche Nitro-Gruppe reducirt wird. Die Wirkung des alkoholischen Schwefelammoniums auf aromatische Dinitroaminoderivate bedarf einer erneuten eingehenden Untersuchung.

Genf, Juli 1895. Universitätslaboratorium.

### 356. F. Kehrman: Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen.

(Eingegangen am 15. Juli.)

#### Allgemeiner Theil.

Da die kürzlich <sup>1)</sup> von O. Fischer und E. Hepp ausführlich mitgetheilten Beobachtungen über die Umwandlung des Aposafrafrans in das einfachste Indulin der Benzol-Reihe sich mit meinen auf eine grössere Versuchsreihe gestützten Ansichten über die genetischen Beziehungen der Induline zu den Safraninen nicht in Einklang bringen liessen, bin ich veranlasst worden, die Versuche der genannten Chemiker zum Theil zu wiederholen. Hierbei hat sich herausgestellt, dass Jene ihre Versuchsergebnisse nicht richtig interpretirt haben, und dass die von ihnen vertretene Auffassung der Beziehungen beider Körperklassen nicht länger haltbar ist.

Indem ich mir vorbehalten muss, an anderer Stelle näher auf die theoretische Seite der Frage einzugehen, beschränke ich mich hier darauf, nur die den Kern der Sache berührenden Versuche von Fischer und Hepp kurz anzuführen. Die Genannten haben das von Nietzki und Otto <sup>2)</sup> beschriebene Chlorhydrat des Aposafrafrans (Formel I)

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 187.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1590.