

O. Binder<sup>1)</sup> constatirte beim Abdampfen von 1 L Wasser in mit Trichter bedeckter Schale die Aufnahme von 0.021 bis 0.019 g SO<sub>3</sub> und empfiehlt zur Vermeidung dieses Fehlers, die Schale auf eine grosse Eisen- oder Thonplatte zu stellen, welche die Verbrennungsgase abhalten soll.

Ein Versuch mit einer 25 cm im Quadrat messenden Asbestplatte hatte aber nicht den gewünschten Erfolg, weshalb wir dem Abdampfen über Spiritus den Vorzug geben; die Aufnahme kleiner Mengen von salpetriger Säure wird dadurch freilich nicht vermieden.

Die Acetylbestimmung nach der beschriebenen Methode gestaltet sich noch einfacher: man braucht viel weniger Destillat überzutreiben und kann das Ende der Destillation mit Lakmuspapier constatiren. Als Indicator bei der Titration benutzt man Phenolphthaleïn (Rosolsäure giebt keinen scharfen Farbenumschlag).

Bei der Analyse von Fluoresceïnacetat wurde folgendes Resultat erhalten: 0.2082 g Substanz erforderten 10.3 ccm Natronlauge (1 ccm = 0.00593 g Essigsäure) entsprechend 0.0611 g Essigsäure = 29.3 pCt.; berechnet 28.8 pCt.

Braunschweig, Techn. Hochschule.

Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

### 578. R. Nietzki: Ueber Amidoderivate des Diphenylamins: und ihre Beziehungen zu den Indaminen und Azinen.

(Eingegangen am 23. November.)

I. R. Nietzki und Karl Almenräder:

Die Reduction des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins.

Das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin von der Stellung  $\text{NHNO}_2\text{NO}_2$  wurde von Clemm im Jahre 1870 durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Anilin, später von Willgerodt in gleicher Weise mittels des Dinitrochlorbenzols dargestellt. Die Reduction des Dinitrokörpers wurde schon früher im hiesigen Laboratorium von O. Ernst ausgeführt, doch bereitete die Isolirung des Reductionsproductes aus dem Zinndoppelsalz erhebliche Schwierigkeiten. Viel vortheilhafter bedienen wir uns der Eisenreductionsmethode. Eisenspäne wurden mit 2procentiger Salzsäure zum Brei angerührt und in die vorher angewärmte Masse der Nitrokörper in kleinen Mengen sehr allmählich eingerührt. Sobald die Reduction völlig beendet und der rothe Nitrokörper verschwunden ist, neutralisirt man bis zum Vorwalten eines Ueberschusses

<sup>1)</sup> a. a. O.

mit Soda und kocht die Masse wiederholt mit Wasser aus. Hauptbedingung ist, dass durch die Soda das Eisen völlig ausgefällt wird.

Aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das Diamidodiphenylamin in kleinen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 130°.

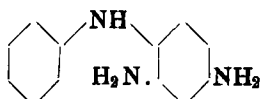
Die Analyse bestätigte die Formel eines Diamidodiphenylamins:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}N_3$ .

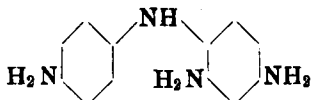
Procente: C 72.36, H 6.53, N 21.11.

Gef. » » 72.13, » 6.94, » 21.20.

Die Base bildet gut krystallisirende zweisäurige Salze, welche jedoch in der Luft viel weniger beständig sind, als die Base selbst. Letzterer kommt in Folge ihrer Bildung ohne Zweifel die folgende Constitutionsformel zu:



Da, wie Nietzki und Ernst beobachteten, das in der Parastelle des zweiten Kerns amidirte Triamidodiphenylamin von der Constitution:



sehr leicht durch Oxydation in ein Indamin und schliesslich in das Diamidophenazin übergeführt wird, so war es an und für sich wahrscheinlich, dass aus dieser, um eine Amidogruppe ärmeren Base sich das bekannte Monamidophenazin bilden müsse. Durch Oxydation des vorliegenden Diamidodiphenylamins entstand aber weder das durch Fischer und Hepp bekannt gewordene Amidophenazin noch eine den Indaminen zugehörige Substanz<sup>1)</sup>.

Das Diamidodiphenylamin zeigt gegen salpetrige Säure und Diazokörper das Verhalten eines Meta-Diamins.

Durch Essigsäureanhydrid wird es in ein Diacetylderivat verwandelt, welches in feinen, farblosen, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}N_3O_2$ .

Procente: C 67.84, H 6.01, N 14.84.

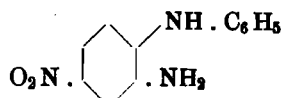
Gef. » » 67.68, » 6.17, » 15.08.

Das Imidwasserstoff scheint mithin nicht durch die Acetylgruppe ersetzt zu werden. Auch aus den früher beschriebenen Diamidodiphenylaminen konnten stets nur Diacetylivate erhalten werden.

<sup>1)</sup> Ueber ein entstehendes Oxydationsproduct werde ich weiter unten gemeinschaftlich mit Hrn. Simon berichten. R. N.

Wir haben ausserdem das Dinitrodiphenylamin einer partiellen Reduction unterworfen. Es zeigte sich, dass hierbei in allen Fällen die zum Imidstickstoff in Orthostellung befindliche Nitrogruppe angegriffen wurde, gleichviel ob man mit alkoholischem Schwefelammonium, oder nach Anschütz mit Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure reducirt.

Das entstehende Amidonitrodiphenylamin entspricht, wie das weiter unten angeführte Verhalten beweist, der nachstehenden Constitutionsformel:



Am besten leitet man in ein erwärmtes Gemisch von 50 g Dinitrodiphenylamin 500 g Alkohol und 50 g wässrige Ammoniakflüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff, bis die rothen Krystalle des schwerlöslichen Nitrokörpers verschwunden sind und ein starker Schwefelwasserstoffüberschuss vorwaltet.

Durch Fällen mit Wasser und Krystallisation aus Weingeist wird der Nitroamidokörper in rothen, bei 125° schmelzenden Nadeln erhalten.

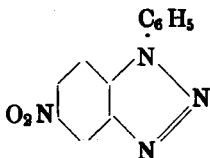
Derselbe löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, mit Säuren bildet er gelbe, schwer lösliche, durch Wasser zersetzliche Salze.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » » 62.56, » 5.28, » 18.38.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein Monoacetylderivat vom Schmp. 163—164° verwandelt. Suspendirt man das Nitramidodiphenylamin in verdünnter Salzsäure und lässt allmählich Natriumnitritlösung hinzufliessen, so verwandeln sich die gelbrothen Krystalle der Substanz in fast farblose Flocken. Der entstandene neue Körper krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen, bei 107° schmelzenden Nadeln. Die Eigenschaften liessen kaum einen Zweifel, dass hier das entsprechende Azimid von der Formel:



vorliegt, und die Analyse bestätigte diese Annahme.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_4O_2$ .

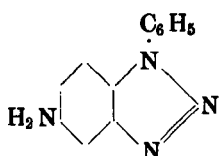
Procente: C 60.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » » 58.87, » 3.43, » 23.65.

Der Körper ist isomer mit dem zuerst von Willgerodt und Herrmann <sup>1)</sup> dargestellten, später von Kehrman und Messinger <sup>2)</sup> untersuchten symmetrischen Nitrophenylazimidobenzol, dessen Schmelzpunkt von diesen Forschern zu 178° angegeben wird.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich das Nitroazimid leicht reduciren.

Durch Entzinnen des leicht umzukrystallisirenden Zinndoppelsalzes und Zersetzen mit Ammoniak lässt sich das Amidophenylazimidobenzol



in farblosen Nadeln vom Schmp. 159° erhalten. Das symmetrische Amidophenylazimidobenzol von Kehrman und Messinger schmilzt bei 183° und zeigt starke Fluorescenz, eine Eigenschaft die der vorliegenden Base völlig abgeht.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_4$ .

Procente: C 68.57, H 4.76, N 26.67.

Gef. » » 68.40, » 5.20, » 27.03.

Die Base bildet ein schwer lösliches einsäuriges Platindoppelsalz.

Analyse: Ber. für  $(C_{12}H_{10}N_4HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 23.70.

Gef. » » 24.53, 23.58.

Essigsäureanhydrid bildet ein Monacetylderivat, welches in farblosen, bei 266° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}ON_4$ .

Procente: C 66.67, H 4.76, N 22.22.

Gef. » » 66.63, » 4.92, » 22.49.

Die Amidogruppe des Amidophenylazimids lässt sich leicht diazotiren und der erhaltene Diazokörper kuppelt sich mit Phenolen und Aminen. Die hier vorhandene Phenylazimidogruppe aber verhält sich mit Bezug auf den Charakter der entstehenden Farbstoffe ziemlich indifferent, letztere weichen in ihrer Nüance sehr wenig von den mit gleichen Componenten aus Diazobenzol erhaltenen ab <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 40, 252.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 898.

<sup>3)</sup> Vergl. K. Almenröder, Inaug.-Diss., Basel.

II. R. Nietzki und Carl Simon:

Die Oxydationsproducte einiger Diphenylaminderivate.

Assymmetrisches Diamidodiphenylamin.

Wie in der vorstehenden Abhandlung erwähnt wurde, lässt sich das asymmetrische Diamidodiphenylamin (Schmp. 130°) nicht, wie wohl erwartet werden konnte, zum Amidophenazin oxydiren. Unter dem Einfluss der meisten Oxydationsmittel nimmt die Lösung der Base eine braungelbe Färbung an. Der entstandene Körper zeigt jedoch nicht die Reactionen der Amidophenazins.

Die Darstellung eines fassbaren Oxydationsproductes gelang erst, als wir die Oxydation in ammoniakalischer Lösung vornahmen. Wir verfahren dabei in folgender Weise:

5 g Diamidodiphenylaminbase wurden in 600 ccm Wasser gelöst mit 5 g concentrirtem Ammoniak und 17 g 60proc. Weldonbraunstein versetzt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und nach einstündigem Kochen heiss abfiltrirt. Beim Erkalten scheiden sich braunrothe glänzende Krystallblätter ab. Die gebildete Substanz, deren Menge etwa 50 pCt. der angewendeten Base betragen mochte, konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in gelbbraunen Blättern vom constanten Schmelzpunkt 152° erhalten werden.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Stickstoffatom gegen Sauerstoff eingetauscht war. Sie ergab Zahlen, welche für die Formel  $C_{12}H_{10}N_2O$  stimmten.

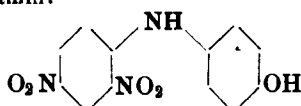
Ber. Procente:	C 72.73,	H 5.05,	N 14.14.
Gef. »	» 72.28, 72.52,	» 5.27, 5.38,	» 14.50.

Die um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel eines Oxyphenazins verlangt C 73.47, H 4.08, N 14.29, also einen um 1 pCt. niedrigeren Wasserstoffgehalt.

Der Körper, über dessen Constitution wir bis jetzt nicht ins Klare kommen konnten, ist in Alkalien unlöslich, durch Essigsäureanhydrid wird er nicht verändert, sollte also weder ein Hydroxyl noch eine Amidogruppe enthalten. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blaugrüner Farbe. Durch Zusatz von Wasser wird er unverändert abgeschieden.

*p*-Oxydiamidodiphenylamin.

Zur Darstellung dieser Base gingen wir von dem Condensationsproduct des *p*-Amidophenols mit Dinitrochlorbenzol aus. Dieses *p*-Oxydinitrodiphenylamin:



welches bis jetzt nicht beschrieben zu sein scheint, bildet schön rothe, bei

190° schmelzende Krystallblättchen, ist in Alkalien löslich und wird durch Essigsäureanhydrid in ein gelbes, bei 129° schmelzendes Monoacetylderivat übergeführt.

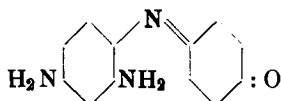
Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird es in das entsprechende Diamidooxydiphenylamin verwandelt. Dasselbe konnte bisher nur in Form des ziemlich leicht oxydirbaren Chlorhydrats erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}N_3OHCl$ .

Procente: C 50.00, H 5.21, N 14.58, Cl 24.65.

Gef. » » 23.54, » 5.55, » 14.82, » 24.73.

Wird die verdünnte Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak alkalisch gemacht, so färbt sie sich durch Oxydation der Oberfläche schnell prachtvoll blau und beim Durchleiten von Luft scheiden sich bald dunkle seideglänzende Nadeln ab, welche in Wasser und Weingeist mit blauer Farbe löslich sind. Es unterlag kaum einem Zweifel, dass wir hier das entsprechende Amidoindophenol:



in Händen hatten.

Der Körper lässt sich nicht ohne Veränderung bei 100° trocknen. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie schwer über Schwefelsäure unter Verwitterung theilweise verlieren.

Die Analyse der wasserhaltigen Substanz führte zu der Formel:  $C_{12}H_{11}N_3O + 2H_2O$ .

Ber. Procente: C 57.82, H 6.02.

Gef. » » 58.17, » 6.37.

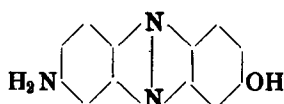
In concentrirter Alkalilauge löst sich der Körper mit rother Farbe, welche beim Verdünnen in Blau übergeht. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 133°. Nimmt man die Oxydation des Diamidooxydiphenylamins in der Hitze unter ähnlichen Bedingungen vor, wie oben beim Diamidodiphenylamin beschrieben wurde, so findet die Bildung eines Azinderivates statt.

10 g des Chlorhydrats wurden in 300 g Wasser und 10 ccm Ammoniak gelöst und nach Zusatz von 10 g 60 proc. Weldonbraunstein so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die blaue Farbe einer braunen Platz gemacht hatte, und ein Tropfen auf Filtrirpapier keinen blauen Rand mehr zeigte. Man filtrirt heiss, kocht den Rückstand einige Male mit Wasser aus und säuert stark mit Salzsäure zu.

Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des gebildeten Azins in feinen, braunen Nadeln ab.

Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde das Chlorhydrat einige Male aus verdünnter Salzsäure um-

krystallisirt. Die Analyse zeigte, dass hier das Amidooxyphenazin von der Formel:



vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3O$ .

Procente: C 58.18, H 4.04, N 16.97.

Gef. » » 58.01, » 4.58, » 17.49.

Die aus dem Chlorhydrat durch Alkalicarbonat abgeschiedene Base sublimirt in gelben, bei  $268^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. In Alkohol und Aether löst sie sich mit grüner Fluorescenz. Sie ist ferner in Alkalilauge löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit violetter Farbe auf, die der einsäurigen Salze ist roth.

Durch Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein Diacetyl-derivat verwandelt, dessen Analyse die obige Constitution des Azins bestätigte.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_3O_3$ .

Procente: C 65.08, H 4.40, N 14.25.

Gef. » » 64.88, » 4.77, » 14.92.

Dieses Diacetylderivat bildet grünlich-gelbe, bei  $258^{\circ}$  schmelzende Nadeln.

#### *o*-Oxydiamidodiphenylamin.

Zur Darstellung dieser Base diente mir das von Schöpf<sup>1)</sup> durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit *o*-Amidophenol dargestellte Dinitrooxydiphenylamin<sup>2)</sup>.

Obwohl sich dieser Körper leicht und glatt mit Zinnchlorür und Salzsäure reduciren lässt, konnte aus der Reducionsflüssigkeit kein krystallisirtes Zinndoppelsalz erhalten werden; es blieb daher nichts anderes übrig, als eine Ausfällung des ganzen Zinngehaltes mit Schwefelwasserstoff vorzunehmen.

Da das *o*-Oxydiamidodiphenylamin keine schwer löslichen Salze bildet, Base sowohl als Salze sich an der Luft äusserst schnell oxydiren, so wurde auf Reindarstellung der Verbindung verzichtet, und wir haben uns nur auf ein Studium über Oxydationsproducte beschränkt.

Die entzinnte Reducionsflüssigkeit von 15 g Nitrokörper wurde mit Ammoniak schwach übersättigt und mit 30 g Weldonbraunstein 2 Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich nach Zusatz des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 900.

<sup>2)</sup> Bei Gelegenheit einer mit Hrn. Schündelen gemeinschaftlich publicirten Arbeit (diese Berichte 24, 3588) hatte ich leider übersehen, dass dieser Körper bereits von Hrn. Schöpf beschrieben wurde. R. N.

Braunsteins direct rothbraun; die Bildung eines intermediären Indamins ist hier nicht wahrnehmbar.

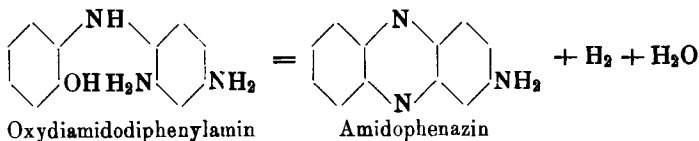
Nach dem Abfiltriren befand sich die grössere Menge des Oxydationsproductes im Rückstand. Man extrahirt letzteren zweckmässig mit Aetheralkohol und erhält nach theilweisem Abdestilliren desselben grünschillernde Krystallblättchen, die sich in Säuren mit rother Farbe lösen. Beim Erhitzen sublimirt der Körper in centimeterlangen Nadeln vom Schmp. 265°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3$ .

Procente: C 73.85, H 4.62, N 21.53.

Gef. » » 73.70, » 4.72, » 21.61.

Zusammensetzung und Eigenschaften zeigen, dass die Substanz nichts anderes ist als das zuerst von O. Fischer und C. Hepp beschriebene Amidophenazin. Es konnte aus dem Oxydiamidodiphenylamin nur unter Oxydation und Wasseraustritt nach dem Schema:



entstanden sein.

Es wurden aus 15 g des Nitrokörpers 2.5 g Amidophenazin erhalten.

### III. R. Nietzki und Otto Baur:

Ueber die Constitution des Witt'schen *o*-Dinitrodiphenylamins.

Im Jahre 1878 stellte Witt<sup>1)</sup> aus dem Diphenylamin zwei Dinitroderivate dar, von welchen die eine (gelbe) Modification von ihm, gemeinschaftlich mit dem Einen von uns, als Diparaverbindung erkannt wurde, während die Constitution der anderen (rothen), gewöhnlich als »Ortho« bezeichneten Modification bis jetzt noch unbekannt war.

Gleichwohl lagen einige Anhaltspunkte für diese Constitution vor. Wenn das Paranitrodiphenylamin, welches Witt bei gemässigerer Nitrirung erhielt, das einzige entstandene Monoderivat war, so konnte daraus neben einer Dipara- keine Diorthoverbindung entstehen und die Vermuthung lag daher nahe, dass hier eine Para-Orthoverbindung vorlag. Die Verschiedenheit derselben von dem Clemm'schen Dinitrodiphenylamin liess ferner vermuthen, dass hier die Nitrogruppen auf beide Kerne vertheilt seien.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 758.



Zunächst haben wir das nach Witt's Methode dargestellte Din-  
nitrodiphenylamin einer partiellen Reduction unterworfen. Durch  
Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium nach bekannter  
Methode erhielten wir ein Reductionsproduct, welches sich von dem  
ursprünglichen Dinitrokörper durch seine grössere Löslichkeit in  
Alkohol, sowie durch die Fähigkeit, mit Mineralsäuren Salze zu  
bilden, unterschied. Der erhaltene Körper krystallisirt aus Weingeist  
in rothbraunen blauschimmernden Nadeln vom Schmp. 144°.

Die Analyse ergab ein Nitroamidodiphenylamin.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}O_2N_2$ .

Procente: C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » » 62.50, » 5.23, » 18.27.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird der Körper in  
ein gelbes, ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat verwandelt. Essig-  
säureanhydrid führt ihn in ein Monacetylderivat über, welches gelbe,  
bei 178° schmelzende Blättchen bildet.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}O_3N_3$ .

Procente: C 61.99, H 3.80, N 15.50.

Gef. » » 61.76, » 5.03, » 15.72.

Es scheint ein allgemein gültiges Gesetz zu sein, dass bei  
partieller Reduction mit alkalischen Sulfiden stets die zu einem  
Ammoniakrest in Orthostellung stehende Nitrogruppe zuerst ange-  
griffen wird. Auch der vorliegende Körper erwies sich als Ortho-  
amidoderivat.

Ein Versuch nach der von Anschütz und Heusler<sup>1)</sup> ange-  
gebenen Methode, mittels alkoholischem Zinnchlorür die andere Nitro-  
gruppe zu reduciren, schlug fehl und führte zu demselben Product.  
Beweisend für die Orthostellung der Amidogruppe ist die Bildung  
eines Azimids bei der Einwirkung von salpetriger Säure. Suspendirt  
man das Nitramin in verdünnter Salzsäure und setzt 1 Mol. Natrium-  
nitrit hinzu, so verwandelt sich der anfangs rothbraune Körper in  
hellgelbe Flocken.

Die abfiltrirte und getrocknete Substanz krystallisirt aus Eisessig  
in goldglänzenden Krystallen vom Schmp. 239°.

Die Analyse bestätigte die Formel  $C_{12}H_8O_2N_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 60.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » » 59.84, » 3.79, » 23.68.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich das Nitroazimid leicht  
reduciren und das Reductionsproduct bildet ein schön krystallisirendes  
Zinndoppelsalz. Durch Entzinnen und Fällen mit Ammoniak wird  
eine Base erhalten, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen,  
glänzenden Nadeln vom Schmp. 134.5° krystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2161.

Dieses Amidophenylazimidobenzol ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_4$ .

Procente: C 68.09, H 4.76, N 26.67.

Gef. » » 68.34, » 5.21, » 26.80.

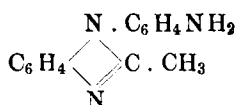
Durch Essigsäureanhydrid wird dasselbe in ein bei  $200^{\circ}$  schmelzendes Acetylderivat übergeführt.

Durch vollständige Reduction des Dinitrodiphenylamins wurde schon von O. N. Witt und dem Einen von uns die Diamidoverbindung dargestellt. Dieses Diamidodiphenylamin hat nun, wie sich jetzt herausstellte, ein eigenthümliches Schicksal gehabt. In der vor 17 Jahren publicirten Abhandlung<sup>1)</sup> befindet sich die Angabe, dass das Diamidodiphenylamin sich, sowohl an der Luft, als unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln, in einen rothen Farbstoff verwandele, dass es diese Eigenschaft aber völlig verliere, wenn es acetylirt und die gereinigte Acetylverbindung mit Salzsäure verseift wurde. Die Annahme, dass die Rothfärbung bei der Oxydation an die Gegenwart einer Verunreinigung gebunden sei, erschien damals um so glaubwürdiger, als der Eine von uns fast zur selben Zeit ein ähnliches Verhalten an dem *p*-Diamidotoluol beobachtete und diese Beobachtung zur Entdeckung der Indamine geführt hatte.

Es hat sich jetzt herausgestellt, dass das Acetylderivat durch Salzsäure nicht zu dem ursprünglichen Diamidodiphenylamin, sondern zu einer Anhydrobase verseift wurde, welche die rothe Reaction nicht giebt, dass aber das Diamin unter allen Umständen den rothen Körper bildet und letzterer nichts anderes ist als das Amidophenazin von O. Fischer und E. Hepp.

Auch jetzt gelang es nicht, das Diamidodiphenylamin anders als in Form seines Zinndoppelsalzes zu erhalten. Nach dem Entzinnen machte sich die Oxydirbarkeit des Productes zu sehr geltend.

Wir stellten das schon beschriebene Acetylderivat dar und verseiften dasselbe mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei  $120^{\circ}$ . Aus dem entstandenen Chlorhydrat wurde wie früher das Platindoppelsalz dargestellt, und eine vollständige Analyse desselben ergab jetzt mit Sicherheit, dass hier kein Diamidodiphenylamin, sondern ein Aethenylderivat desselben von der Formel



vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_3(\text{HCl})_3\text{PtCl}_4$ .

Procente: C 26.70, H 2.38, N 6.67, Pt 30.84.

Gef. » » 26.84, » 2.69, » 6.99, » 30.72.

<sup>1)</sup> Nietzki und Witt, diese Berichte 12.

Erhitzt man das Chlorhydrat der Aethenylbase mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so geht es in ein bei 219° schmelzendes Acetylderivat über.

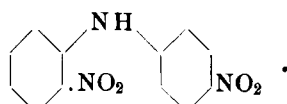
Wird das Zinndoppelsalz des Diamidodiphenylamins mit Schwefelwasserstoff entzint, so fällt Salzsäure aus der Lösung ein farbloses Chlorhydrat, welches sich jedoch an der Luft schnell roth färbt. Die Lösung desselben wurde mit Kreide neutralisirt und unter Zusatz von Weldonbraunstein gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und dieser verdampft. Es hinterblieb ein bronceglänzender krystallinischer Rückstand, aus welchem bei vorsichtigem Erhitzen lange rothe Nadeln vom Schmp. 265° sublimirten. Die Substanz konnte unschwer als das Amidophenazin von Fischer und Hepp erkannt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3$ .

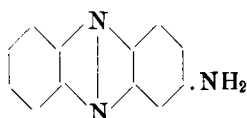
Procente: N 21.53.

Gef. » » 21.57.

Wenn die Bildung von Azimiden und der Aethenylbase beweisen, dass das rothe Dinitrodiphenylamin eine Nitrogruppe in der Orthostellung zur Imidgruppe enthält, so weisen alle übrigen Thatsachen darauf hin, dass die zweite Nitrogruppe im anderen Kern in Para zur Imidgruppe steht, seine Constitution mithin der Formel:



entspricht. Für die Parastellung der zweiten Nitrogruppe spricht die Bildung aus dem Para-(mono)-Nitrodiphenylamin, für die Vertheilung der Gruppen die Bildung von Amidophenazin:

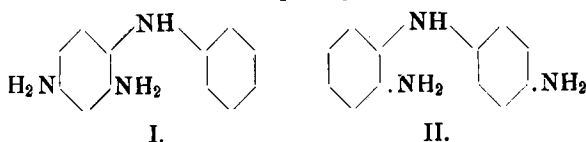


sowie die Nichtidentität mit dem Clemm'schen Dinitrodiphenylamin.

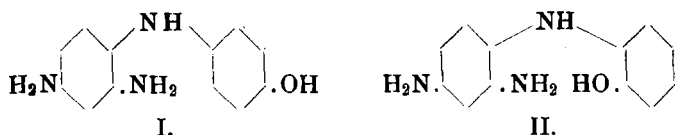
#### IV. Theoretisches.

In den vorstehenden drei Abhandlungen wurden nachstehende Amido- und Amidoxyderivate beschrieben:

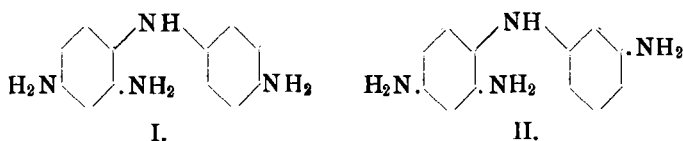
##### Diamidodiphenylamine,



## Oxydiamidodiphenylamine,



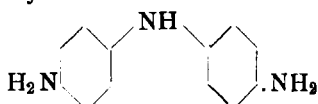
Ausserdem wurden nachstehende beiden Triamidophenylamine, I von Nietzki und Ernst<sup>1)</sup>, II von Lindgaard<sup>2)</sup> dargestellt:



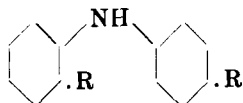
Untersucht man diese Körper auf die Indamin- und Azinbildung, so findet man zunächst, dass von den beiden Diamidoderivaten keins ein Indamin zu bilden im Stande ist. Aus II lässt sich dagegen leicht ein Azin erhalten. Von den beiden Oxydiamidodiphenylaminen bildet nur I ein Indamin (bezw. Indophenol), beide dagegen Azine.

Triamidophenylamin I bildet Indamin und Azin, II dagegen keins von beiden. Daraus ergibt sich folgende Regel.

I. Für die Indaminbildung ist es nöthig, dass in beiden Kernen des Diphenylamins die Parastellen besetzt sind — nach dem Typus des Paradiamidodiphenylamins:



II. Azinbildung tritt ein, wenn in beiden Kernen je eine Para- und eine Orthostelle besetzt ist, also im Typus:



in diesem Fall ohne vorherige Bildung eines Indamins. Ist der eine Kern frei, oder nur in meta substituirt wie bei Diamidodiphenylamin I oder Triamidodiphenylamin II, so findet weder Indamin- noch Azinbildung statt.

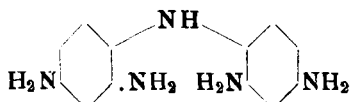
III. Sind in beiden Kernen die Orthostellen wie in Oxydiamidodiphenylamin II besetzt, so wird eines der vorhandenen Radicale ausgeschieden. So entsteht nach Lindgaard<sup>3)</sup> aus dem Tetramido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3323.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation Basel.

<sup>3)</sup> loc. cit.

diphenylamin von Gnehm, welchem ohne Zweifel die Constitution:



zukommt, das Diamidophenazin, gerade wie aus Triamidodiphenylamin I, hier aber unter Austritt einer Amidogruppe, während beim Oxydiamidodiphenylamin II das Hydroxyl ausgeschieden wird.

Basel, November 1895.

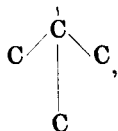
### 579. J. W. Brühl: Ueber das Benzolproblem.

(Eingegangen am 27. November.)

Dass die Versuche zur Erschliessung der Constitution des Benzols mittels chemischen Eingriffs in den Kern wenig Aussicht auf Erfolg haben, dürfte wohl jetzt aus den monumentalen Arbeiten v. Baeyer's mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgern sein. Aus diesem Grunde haben sich die Herren V. Meyer und G. Heyl<sup>1)</sup> die interessante Aufgabe gestellt, die Structur des Benzolkerns auf chemischem Wege zu prüfen, ohne diesen Kern zu verändern. Da ich mich mit dem Benzolproblem wiederholt beschäftigt habe, so möchte es mir wohl gestattet werden, zu den Ergebnissen der genannten Autoren Einiges zu bemerken.

V. Meyer und G. Heyl haben nachgewiesen, dass Triphenylacrylsäure sich mit Alkohol und Salzsäure leicht esterificiren lasse, Triphenyllessigsäure dagegen schwer. Sie folgern hieraus, dass die

Gruppierung  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ , welche in der ersteren Säure enthalten ist, der Esterificirung keinen Widerstand leiste, wohl aber die Gruppierung



die in der anderen Säure vorkommt. Hieraus schliessen sie dann weiter, dass in den bekanntlich schwer esterificirbaren biorthosubstituirten Benzolcarbonsäuren (und daher auch im Benzolkern überhaupt)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2776.