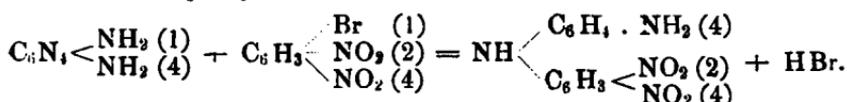


für angewandte Chemie zu Halle a/S., Domplatz 1, an Interessenten bereitwilligst kostenfrei abgegeben¹⁾. An Stelle der Controlllösungen mit bekanntem Nitritgehalt kann man sich noch bequemer einer Farbenscala auf Papier zur colorimetrischen Vergleichung bedienen.

27. M. Groneberg: Ueber Benzylidenderivate des Triaminodiphenylamins.

(Eingegangen am 27. December.)

Nach den Angaben von Nietzki und Ernst (Ber. 23, 1852) stellte ich aus *p*-Phenylendiamin und Brom-2,4-dinitrobenzol das Aminodinitrodiphenylamin dar.



Dieses reducirte ich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Triaminodiphenylamin und fällte aus der Zinndoppelsalzlösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus.

Zur Darstellung der Benzylidenverbindung verfuhr ich ursprünglich folgendermaassen:

Ich versetzte die Lösung des salzsauren Triaminodiphenylamins mit Natronlauge, schüttelte die durch Oxydation der freien Base sich schnell blau färbende Flüssigkeit mit Aether aus, versetzte die ätherische Lösung mit Benzaldehyd und destillirte den Aether ab. Den Rückstand erhitzte ich eine Stunde im Wasserbade, dann nahm ich ihn mit einem Gemisch von Aether und Chloroform auf und gab etwas Kaliumcarbonat hinzu, um den Aether zu trocknen und etwa vorhandene Benzoësäure zu binden. Nach einigen Stunden wurde die Lösung von Kaliumcarbonat abfiltrirt und in Petroläther gegossen; die Benzylidenverbindung schied sich in gelben Flocken aus.

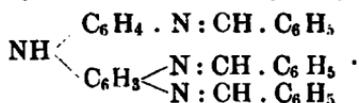
¹⁾ Infolge eines Experimentalvortrags im Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker (auf dessen erweiterte Wiedergabe in der Zeitschrift für angewandte Chemie [1900, 33] ich wegen genauerer experimenteller Daten verweise) laufen nun freilich so viele Zuschriften bei mir ein, dass ich fürchte, die Wünsche der HHrn. Collegen von hier aus nicht schnell genug befriedigen zu können, zumal die Reindarstellung grösserer Mengen 1-Amido-8-naphtol 4-6-disulfosäure vorläufig noch einige technische Schwierigkeiten verursacht. Ich habe daher die Verpackung und den Versand der Gratisproben der Firma J. F. Schwarzlose Söhne (Berlin SW., Markgrafenstr. 29) übertragen, welche in bacteriologischen Kreisen bereits durch die Einführung des Loeffler'schen Mäusebacillus bekannt ist. Erdmann.

Noch bequemer und in besserer Ausbeute gewinnt man die Verbindung auf folgende Art:

Man schüttelt die Lösung des salzsauren Triaminodiphenylamins mit Benzaldehyd (3 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Base) und neutralisirt dann mit Natronlauge; es bildet sich nun ein dunkelziegelrother Niederschlag. Durch den Zusatz des Benzaldehyds vor dem Neutralisiren mit Natronlauge wird die Blaufärbung des frei werdenden Triaminodiphenylamins vermieden. Nach 24 Stunden treibt man den überschüssigen Benzaldehyd mit Wasserdampf über und filtrirt den Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man die getrocknete Benzylidenverbindung in Aether und versetzt mit Petroläther, sie fällt dann in gelben Flocken aus.

Durch die Analyse erwies sich der Körper als ein

Tribenzylidentriaminodiphenylamin,



0.2285 g Sbst.: 0.6930 g CO₂, 0.1175 g H₂O. — 0.2040 g Sbst.: 0.6180 g CO₂, 0.1060 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.0269 g NH₃ = 0.0221 g N (nach Kjeldahl). — 0.2105 g Sbst.: 0.0298 g NH₃ = 0.0245 g N (nach Kjeldahl).

C₃₃H₂₆N₄. Ber. C 82.85, H 5.44, N 11.71.

Gef. » 82.71, 82.6, » 5.72, 5.8, » 11.51, 11.64.

Das Tribenzylidentriaminodiphenylamin ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser; in Säuren löst es sich nicht ohne Zersetzung. Beim Erhitzen schmilzt es unvollkommen zu einem braunen Theer.

Von der Tribenzylidenverbindung habe ich nun durch Einwirkung von Säure unter theilweiser Abspaltung von Benzaldehyd eine neue Base gewonnen.

Erwärmt man die Tribenzylidenverbindung mit ca. 15-procentiger Salzsäure einige Stunden im Wasserbade, so tritt Benzaldehydgeruch auf, ein Theil der Verbindung geht in Lösung, während sich eine theerartige Masse abscheidet, die nicht weiter untersucht wurde. Aus der Lösung entfernte ich den Benzaldehyd durch Ausschütteln mit Aether und versetzte mit Natronlauge; es fiel ein flockiger, weiss-grünlischer Niederschlag aus. Diese Base wurde in folgender Weise gereinigt. Ich löste sie in Alkohol und fällte sie durch Wasser wieder aus, dann führte ich sie in das oxalsäure Salz über und fällte Letzteres aus alkoholischer Lösung durch Aether. Die aus dem Salz durch Natronlauge frei gemachte Base reinigte ich nochmals durch Fällung mit Wasser aus der alkoholischen Lösung. Sie schied sich in weissen Flocken aus, krystallisirt konnte ich sie nicht erhalten. Die Base

sieht getrocknet hellgrau aus, schmilzt bei 122—124° zu einem braunen Syrup, ist leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Wasser.

Von verschiedenen Darstellungen der Substanz erhielt ich bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl folgende Zahlen:

0.2297 g Sbst.: 0.03704 g N = 16.13 pCt. N. — 0.2070 g Sbst.: 0.03360 g N = 16.23 pCt. N. — 0.1835 g Sbst.: 0.02966 g N = 16.16 pCt. N. — 0.1919 g Sbst.: 0.03117 g N = 16.24 pCt. N.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden nach Dennstedt ausgeführt.

0.1762 g Sbst.: 0.5020 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 0.5257 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

Die erhaltenen Zahlen weisen auf eine Benzylidenverbindung hin, die aus 2 Mol. Triaminodiphenylamin und 3 Mol. Benzaldehyd gebildet ist, man kann sie bezeichnen als ein Sesquibenzylidientriaminodiphenylamin.

C₄₅H₄₀N₆. Ber. C 78.04. H 5.78, N 16.18,
Gef. » 77.75, 77.72, » 6.01, 5.91, » 16.13, 16.23.

Die Anwesenheit von Amidogruppen wird bestätigt durch die Diazotirbarkeit der Base.

Bei der Bindung des einen Benzylidenrestes sind wahrscheinlich zwei Amidogruppen betheilig — nach Art der Formel



In welcher Stellung sich die Benzylidengruppen befinden, bleibt noch aufzuklären.

Die Salze des Sesquibenzylidientriaminodiphenylamins sind sehr leicht löslich und haben die Neigung zu verschmieren.

Ich stellte das oxalsäure Salz in der vorher genannten Weise dar. Dasselbe wurde nochmals in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt. Es bildet ein hellgrünes voluminöses Pulver. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0.1620 g 0.02036 g N = 12.57 pCt. N. Dieser Stickstoffgehalt entspricht einer Verbindung von 1 Mol. Base mit 2 Mol. Oxalsäure, welches Salz 12.84 pCt. Stickstoff enthält.

Bremen, im December 1899.