

55. Edgar Wedekind: Stereochemische Beobachtungen über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit L. Stauwe den Einfluss von Benzolsubstituenten auf den Ringschluss zu Tetrazoliumbasen quantitativ verfolgt¹⁾: es ergab sich, dass die Nitrogruppe im Vergleich mit anderen Substituenten eine Sonderstellung einnimmt, insofern die dynamische Scala derselben in aufsteigender Reihenfolge *m*, *p*, *o* ist, d. h. die Parastellung beeinflusst den Ringschluss in stärkerem Maasse, als die Meta-Position²⁾.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass auch andere Substituenten, die mit der Nitrogruppe einige Aehnlichkeit besitzen, dieselbe Fähigkeit äussern: in Betracht kommen zunächst die Gruppen COOH, OH, COCH₃ und SO₃H, also solche Radicale, die, wie die Nitrogruppe im Benzolkern, einen neu eintretenden Substituenten in die Meta-Stellung dirigiren. Versuche, die mit der Carboxylgruppe angestellt wurden, deuteten schon an, dass hier, wie bei den Alkyl- und Halogen-Substituenten, die alte Reihenfolge *p*, *m*, *o* obwalte, und dass die Depression in der Ortho-Stellung eine bedeutend geringere ist, als bei der Nitrogruppe.

Die Gruppen CHO, CO-CH₃ u. s. w. konnten mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten zur Darstellung der entsprechenden Formazylverbindungen nicht weiter studirt werden, hingegen wurden zur Ermittlung des dynamischen Charakters dieser Substituenten vergleichende Versuche zur Verkettung von Pikrylchlorid mit den entsprechenden Aminen in's Auge gefasst.

Aber auch hier haben experimentelle Schwierigkeiten eine völlige Durchführung dieser Absicht verhindert, immerhin lässt sich aus den bisherigen Beobachtungen folgern, dass auch die Aldehyd- bzw. Keton-Gruppe sich dem Carboxyl anschliesst, und dass die Nitrogruppe in dem bis jetzt zusammengetragenen Material eine wirkliche Ausnahme-Stellung einnimmt.

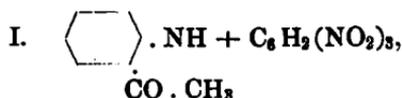
Da die bisher studirte Ringschliessung nichts weiter ist, als eine Verkettung innerhalb eines Moleküls, so bot das Verhalten des Pikrylchlorids gegen verschiedenartige aromatische Amine ein einfacheres Mittel zur Erkennung des dynamischen Einflusses einiger Substituenten, zumal die resultirenden Körper sämmtlich gut krystallisiren und leicht in reinem Zustande isolirt werden können.

¹⁾ Wedekind und Stauwe, diese Berichte 31, 1746 ff.

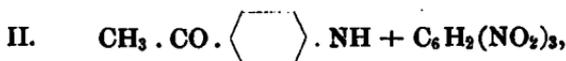
²⁾ Vergl. die analogen Beobachtungen C. A. Bischoff's bei Verkettung der Nitraniline mit Bromfettsäureestern; diese Berichte 30, 2773 und Jahrbuch der Chemie 7, 196.

Von primären Aminen wurden untersucht: *o*-, *m*-, *p*-Nitranilin, *o*-, *m*-, *p*-Aminobenzoësäure, *o*-, *m*-, *p*-Chloranilin, *m*- und *p*-Aminophenol, *o*- und *p*-Aminoacetophenon und *o*-Aminobenzaldehyd. Das Ergebniss war, dass die Nitrogruppe wieder allein die Fähigkeit besitzt die Meta-Stellung sterisch zu bevorzugen; die übrigen Substituenten COOH, Cl, OH, CH₃CO, CHO, zeigen, soweit sich dies feststellen liess, die alte Reihenfolge -*p*-, *m*-, *o* mit dem Merkmal, dass die Unterschiede der drei Stellungen verhältnissmässig geringe sind, während die Ortho-Nitrogruppe wieder eine auffallend starke Depression hervorruft.

Auch das Verkettungsproduct des *o*-Aminoacetophenons,

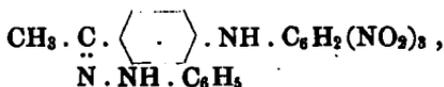


das *o*-Acetophenylpikramid, wurde in leidlicher Ausbeute erhalten, während das *p*-Acetophenylpikramid,



fast quantitative Resultate gab.

Während also die Ortho-Stellung der Gruppe CH₃:CO bei der Verkettung mit Pikrylchlorid keine auffällige Depression hervorruft, zeigt sich der sterische Einfluss der Ortho-Position in deutlicher Weise in dem fertigen Reactionsproduct (I) durch das Verhalten gegen Phenylhydrazin. Während nämlich das *p*-Acetophenylpikramid (II) äusserst leicht ein schwarz gefärbtes, schön krystallisirtes Phenylhydrazon von der Formel



liefert, reagirt die Ortho-Verbindung (I) überhaupt nicht mit Phenylhydrazin, da die Annäherung des Letzteren offenbar durch die benachbarte Gruppe NH · C₆H₂(NO₂)₃ verhindert wird.

Nicht völlig aufgeklärt wurde das Verhalten des Pikrylchlorids gegen *o*-Aminobenzaldehyd, da sich zwei Körper bildeten, von denen nur der eine annähernd die erwartete Zusammensetzung hatte.

Da sich aber keine wesentlichen Mengen unveränderten Aldehyds nachweisen liessen, so kann die Ortho-Aldehydstellung als keine unbegünstigte bezeichnet werden.

Die zweite Versuchsreihe erstreckte sich auf einige secundäre Amine, wie Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Anilin, ferner auf Piperidin, Diphenylamin und Carbazol. Hier zeigte sich unter den angewandten Basen ein markanter Unterschied, der von stereochemischem

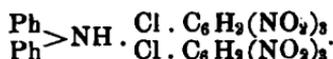
Interesse ist. Die vier in erster Linie genannten Basen liefern nämlich mit Pikrylchlorid die normalen Verkettungsproducte von der allgemeinen Formel



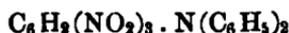
[$x = \text{C}_6\text{H}_5$, $y = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_7H_7 bezw. $x y = \text{Piperidinring}$],

welche indessen z. Th. niedrig schmelzen und daher nicht völlig rein dargestellt werden konnten.

Die rein aromatischen secundären Amine hingegen, wie Diphenylamin und Carbazol, reagiren nicht in normaler Weise, die gebildeten Körper sind nicht Verkettungs- sondern Additions-Producte und zwar durchweg von 2 Mol. Pikrylchlorid an 1 Mol. Base; z. B.



Die Reaction zwischen Diphenylamin und Pikrylchlorid ist schon von Herz¹⁾, der auf diesem Wege zu einem Trinitrotriphenylamin, $(\text{Ph})_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, zu gelangen hoffte, als Additionsprocess erkannt worden. Turpin²⁾, welcher kurz darauf eine Reihe von aromatischen Pikrylderivaten darstellte, übersah den Chlorgehalt des Einwirkungsproductes aus Diphenylamin und legte demselben die Formel



bei, trotzdem von einem derartigen Körper ein weit höherer Schmelzpunkt als 62° vorauszusetzen war.

Die Vereinigung von Carbazol mit Pikrylchlorid verläuft bedeutend langsamer und schwieriger, eine Thatsache, die stereochemisch wohl durch das starre Gefüge dieser Base, das ein Ausweichen der Phenylgruppen verhindert, zu erklären ist. Beide Additionsproducte sind aber durch Krystallhabitus und Färbung gut charakterisirte Körper, die während des Schmelzens in ihre Componenten zerlegt werden.

Vergleicht man auf Grund dieses Verhaltens das Diphenylamin mit dem Methylanilin,



so ist ersichtlich, dass in ersterem Gebilde das Wasserstoffatom durch die grossen, schwer beweglichen Phenylreste vor der Annäherung des

¹⁾ Diese Berichte 23, 2540.

²⁾ Chem. Soc. Transact. 59, 717.

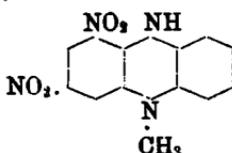
³⁾ Das Benzylanilin, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{Ph} \text{---} \text{H} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{Ph} \end{array}$, in welchem ein Benzolkern der Angriffssphäre entrückt ist, scheint ein normales Verkettungsproduct zu geben.

Chlors geschützt wird, während im Methylanilin die Beweglichkeit des Methyls eine solche ermöglicht. Trotzdem wird auch in ersterem Falle eine Verbindung gebildet, da offenbar räumliche Annäherung stattgefunden hat, die aber in Folge von sterischer Behinderung nicht bis zur Verkettung führt; da wir über die Kräfte, welche die Componenten organischer Additionsproducte zusammenhalten, wenig wissen, so dürfte es auch hier verfrüht sein, eine bestimmte Meinung zu äussern; jedoch erscheint es plausibel, dass es die supplementären Valenzen des Stickstoffes und des Halogens sind, welche den selbstständigen Charakter derartiger Verbindungen bedingen.

Das Ausbleiben eines normalen Verkettungsproductes, $(\text{Ph})_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, dürfte nicht ausschliesslich auf die Raumerfüllung, sondern auch auf den stark negativen Charakter der beiden Phenylgruppen zurückzuführen sein, welche die schwache Basicität des Diphenylamins bewirken; von Letzterem wurde nun bei der praktischen Durchführung der Versuche ein zweites Molekül zur Bindung der eventuell abgespaltenen Salzsäure verwandt. Dass aber auch stärkere Basen den Austritt von Salzsäure nicht ermöglichen, dass also principielle Hindernisse vorliegen, geht aus den vergeblichen Versuchen von Herz hervor, das Trinitrotriphenylamin durch Wechselwirkung von Diphenylaminkalium und Pikrylchlorid darzustellen.

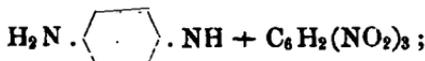
Eine dritte Versuchsreihe, die erst kürzlich begonnen wurde, umfasste einige zweiwerthige Amine, wie Benzidin, *o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamin¹⁾ und *m*-Toluylendiamin. Es handelte sich darum, zu ermitteln, ob bei der Einwirkung von Pikrylchlorid zunächst nur eine oder gleichzeitig beide Amidogruppen angegriffen werden bezw. ob die Stellung derselben auf den Gang der Reaction einen Einfluss hat oder nicht. Die bisherigen Resultate, die in Folge der Schwierigkeiten zur Reindarstellung der entstandenen, schwer löslichen Körper noch nicht als abgeschlossen gelten können, lassen erkennen, dass in der Phenyl-

¹⁾ Das Verhalten von Methyl-*o*-phenylendiamin gegen Pikrylchlorid ist schon von Kehrman und Messinger (Journ. für prakt. Chem. 46, 574) studirt worden; das primär gebildete *o*-Pikrylmethylphenylendiamin verwandelt sich unter Abspaltung einer Nitrogruppe in ein Homologes des Dinitrodihydrophenazins:



Das einfache Monopikryl-*o*-phenylendiamin geht indessen einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Kehrman zur Folge nicht sehr glatt in Dinitrodihydrophenazin über.

diaminreihe zunächst nur eine Amidogruppe verkettet wird, z. B. unter Bildung des Körpers



in der Benzidinreihe scheint gleichzeitig ein disubstituirtes Product gebildet zu werden.

Auffällig ist die Löslichkeit der neugebildeten Verbindungen in Alkalien, aus welchen sie schon durch schwache Säuren wieder ausgefällt werden.

Experimentelles.

Die Einwirkung geschah durchweg in der Weise, dass auf 1 Mol. Pikrylchlorid 2 Mol. Base verwandt wurden, entsprechend der allgemeinen Gleichung:



Die Versuchsbedingungen waren in allen Fällen die gleichzeitige einstündige Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung unter Rückfluss.

Da die Reactionsproducte in der Reihe der primären Basen mit Ausnahme der Aminophenole in Alkohol unlöslich waren, so konnten dieselben nach dem Erkalten direct filtrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Um die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zu prüfen, wurde in einzelnen Stichproben die Menge des im Filtrat enthaltenen salzsauren Salzes bestimmt und die hieraus sich ergebenden Umsetzungsprocente mit den direct erhaltenen verglichen.

Als Beispiel sei die Umsetzung des Piperidins mit Pikrylchlorid angeführt: 7.4 g Base und 10.8 g Chlorid wurden in alkoholischer Lösung 1 Std. im Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wurden 9.51 g Trinitrophenylpiperidin¹⁾, d. i. 73.5 pCt. der Theorie erhalten. Zur Controlle wurde im Filtrat des Niederschlags der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mehrere Male mit siedendem Aether extrahirt: das fast farblose Piperidinchlorhydrat wog 4.05 g, während theoretisch 5.2 g (77 pCt.) zu erwarten gewesen wären.

Schmelzpunkt des Reactionsproductes 104–106° (Turpin 106°).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Ber. N 18.92. Gef. N 18.67.

Hellgelbe Prismen aus Alkohol.

Die leicht löslichen Einwirkungsproducte aus den Aminophenolen und den secundären Aminen würden aus den alkoholischen Lösungen fractionirt mittels 50-procentigem Alkohol ausgefällt; die Bildung der Alkylphenylpikramide liess sich daher nicht quantitativ verfolgen, zu-

¹⁾ Vgl. Transact. Chem. Soc. 59, 716.

mal die Eigenschaften der Salze der secundären Basen eine Controlle im oben angegebenen Sinne sehr erschweren.

Da ein Theil der erhaltenen Reactionsproducte bereits bekannt¹⁾ und beschrieben ist, so sind im Folgenden nur die Namen der angewandten Basen unter Beifügung der beobachteten Umsetzungsprocente, der Analysenresultate u. s. w. aufgeführt.

o-, *m*-, *p*-Aminobenzoësäure.

o-Aminobenzoësäure. 2.7 g *o*-Aminobenzoësäure und 2.4 g Pikrylchlorid; die Umsetzung beginnt nach kurzer Zeit unter Rothfärbung der Lösung. Ausbeute: 2.9 g, d. i. 84.7 pCt. der Theorie. Feine, gelbbraune Nadelchen vom Schmp. 271—72°.

$C_6H_4(COOH).NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 16.09. Gef. N 15.6.

Leicht löslich in Soda und in Alkalien mit tiefrother Farbe und aus alkalischer Lösung, die mit Diazolösungen kuppelt; als gelbliches Pulver fällbar.

m-Aminobenzoësäure. Die Umsetzung tritt schon beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen ein. Ausbeute: 2.9 g, d. i. 84.7 pCt. der Theorie. Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 233—234°.

$C_6H_4(COOH).NH.C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.42.

Die tiefrothe, alkalische Lösung kuppelt leicht.

p-Aminobenzoësäure. Die Umsetzung beginnt schon bei gelinder Temperatur. Ausbeute: 3.35 g, d. i. 97.9 pCt. der Theorie. Gelbe Blättchen vom Schmp. 292—293°.

$C_6H_4(COOH).NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 16.09. Gef. N. 16.2.

Krystallisirt besonders schön aus siedendem Eisessig. Auch die Alkalisalze der Phenylpikramidcarbonsäuren krystallisiren gut.

o-, *m*-, *p*-Nitranilin.

o-Nitranilin. 2.7 g *o*-Nitranilin und 2.4 g Pikrylchlorid. Die Ausbeute beträgt nur 0.18 g = 5.3 pCt. der Theorie. Schmutzig-gelbe Nadeln, die gegen 220° schmelzen und in Alkohol fast unlöslich sind.

m-Nitranilin. Die Umsetzung tritt schon bei ganz gelindem Erwärmen ein. Ausbeute: 3.2 g = 91.2 pCt. der Theorie. Glänzende, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 202—203° (Austen 205°).

$C_6H_4(NO_2)NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. C 41.26, H 2.0.

Gef. » 41.15, 41.19, » 2.2, 2.15.

¹⁾ Turpin (Transact. Chem. Soc. 1891, I, 714—723) hat u. A. die folgenden Pikrylderivate qualitativ untersucht. Pikryl-*p*-aminophenol vom Schmp. 174°, Pikryl- α -naphtylamin vom Schmp. 197°, Pikrylpiperidin vom Schmp. 106°, Pikrylmethylanilin vom Schmp. 108°, sowie Pikryldiphenylamin vom Schmp. 62°.

Ferner hat P. T. Austen bereits im Jahre 1874 das *m*- und *p*-Pikrylnitranilin aus seinen Componenten dargestellt (diese Berichte 7, 1248.)

p-Nitranilin. Das Reactionsproduct fällt erst nach dem Erkalten völlig aus. Ausbeute: 2.2 g = 80.2 pCt. der Theorie. Goldgelbe Blätter vom Schmp. 214—215° (Austen 216°).

$C_6H_4(NO_2).NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 20.06. Gef. N 20.15, 20.21.

o-, *m*-, *p*-Chloranilin.

o-Chloranilin. Nach kurzer Zeit tritt intensive Rothfärbung der alkoholischen Lösungen ein. Ausbeute: 86 pCt. der Theorie an *o*-Chlorphenylpikramid.

Orange gelbe Kryställchen vom Schmp. 158—159°.

$C_6H_3Cl.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 16.55. Gef. N 16.73, 16.98.

Sehr schwer löslich in Alkohol.

m-Chloranilin. Ausbeute: 88.9 pCt. der Theorie; leuchtend orangegelbes Krystallpulver vom Schmp. 137—139°.

$C_6H_3Cl.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 16.56. Gef. N 16.71, 16.72.

p-Chloranilin. Ausbeute: 92.5 pCt. der Theorie; orangefarbene Krystalle vom Schmp. 169—170°.

p- und *o*-Aminoacetophenon.

p-Aminoacetophenon. 2.3 g *p*-Aminoacetophenon und 2.1 g Pikrylchlorid lassen schon nach kurzem Erwärmen einen reichlichen gelben Niederschlag fallen. Ausbeute an *p*-Acetophenylpikramid 2.86 g = 98.5 pCt. der Theorie.

Glänzende, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 162—163°.

$C_6H_4(CO.CH_3).NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 16.15. Gef. N 16.44.

Krystallisirt besonders schön aus siedendem Eisessig; zur Darstellung des Phenylhydrazons des *p*-Acetophenylpikramids werden die Componenten in Eisessig gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzem Stehen krystallisiren glänzende, kohlschwarze Kryställchen aus, die zur Analyse aus Eisessig oder Chloroform umgelöst werden; Schmp. 218—219°.

$C_6H_4[C(:N.NHC_6H_5).CH_3].NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 19.07. Gef. N 18.82.

o-Aminoacetophenon wurde nur qualitativ untersucht; braungelbe, glänzende Kryställchen aus Eisessig, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden. Schmp. 232°.

$C_6H_4(CO.CH_3).NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 16.15. Gef. N 16.12.

Liefert auch bei längerem Kochen mit Eisessig und Phenylhydrazin kein Hydrazon.

o-Aminobenzaldehyd.

Während des Erwärmens der alkoholischen Lösungen der Reagentien wird ein röthlicher Niederschlag gebildet, der zum Theil in heissem Alkohol löslich ist.

Nach dem Verdampfen des Alkohols wird der unveränderte Aldehyd mit den Wasserdämpfen übergetrieben und der Rückstand durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol vom Pikrylchlorid befreit; durch Lösen in Eisessig wurden zunächst rothgelbe Nadelchen vom Schmp. 203—205° erhalten; diese ergaben folgende Analysenresultate:



Auch ein später ausfallendes gelbliches Pulver konnte nicht in reinerem Zustande erhalten werden.

p- und *m*-Aminophenol¹⁾.

p-Aminophenol. Nach beendigter Einwirkung wurde die tiefrothe Lösung mit 50-procentigem Alkohol fractionirt gefällt und die nach einigem Stehen sich abscheidenden rothen Nadeln bei 100° getrocknet und gewogen; Ausbeute: 97—98 pCt. der Theorie.



Orangerothe Nadeln vom Schmp. 172—173° (Turpin 174°).

m-Aminophenol. Ausbeute: 86—88 pCt. der Theorie.

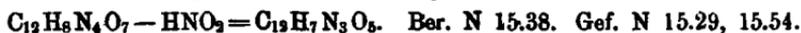
Die anfangs tiefrothen Nadeln scheinen Krystalllösungsmittel zu binden; nach dem Trocknen bei 100° zeigen sie eine hellorangerothe Farbe. Schmp. 203—204°.



Beide Oxyphenylpikramide lösen sich spielend in Alkalien mit schöner, rother Farbe, um beim Ansäuern als orangegelbe Pulver auszufallen; die alkalischen Lösungen scheinen durch Erhitzen verändert zu werden; diejenige der *m*-Verbindung zeigt ein bemerkenswerthes Kuppelungsvermögen.

¹⁾ Das ziemlich unbeständige *o*-Pikrylaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, geht nach Turpin mittels alkalischer Agentien unter Abspaltung einer Nitrogruppe (s. o., vergl. auch Werner und Herberger, diese Berichte 82, 2886) in Dinitrophenoxazin, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{O}-\text{NH}\rangle\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, über; es bleibt noch zu untersuchen, ob die Veränderungen, welche das *m*- und *p*-Pikrylaminophenol durch warme Alkalien erleiden, ebenfalls auf einer Abspaltung von salpetriger Säure beruhen.

Die ausgeführten Stickstoffbestimmungen sprechen für eine solche Annahme, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:



Der Körper bildet ein schwarzviolettees, hochschmelzendes Pulver, das noch in Alkalien und in Ammoniak löslich ist.

p-Aminoacetanilid

konnte, wie auch die meisten secundären Amine nur qualitativ untersucht werden; das *p*-Acetaminophenylpikramid bildet aus Alkohol tief schwarze, glänzende Kryställchen, die bei 240—242° schmelzen.

$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Ber. N 19.39. Gef. N 19.21.

Die Lösungen sind tiefroth gefärbt, die Acetylgruppe haftet ziemlich fest.

Methylanilin¹⁾.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Reagentien tritt eine dunkelbraune Färbung ein; nach beendetem Erwärmen lässt man die Flüssigkeit im Wasserbade erkalten, da anderenfalls sich sofort ein schwärzliches Harz ausscheidet. Die entstandenen, rothen, grünlich reflectirenden Blättchen werden wiederholt sehr vorsichtig aus Alkohol umkrystallisirt; sie werden im Exsiccator getrocknet, sind chlorfrei und schmelzen unscharf zwischen 108—110° (Turpin 108°) zu einer rothen Flüssigkeit.

$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.72.

Die Ausbeuten schwanken zwischen 65—70 pCt.

Aehnlich verhält sich Aethylanilin, nur ist es noch schwieriger, ein Verharzen des Rohproductes zu verhindern und ein völlig reines Phenyläthylpikramid zu gewinnen. (Gef. N 17.74. Ber. N 16.86.)

Der Schmelzpunkt ist unscharf zwischen 105—107°, die Ausbeute zwischen 50—60 pCt.

Auch das Benzylanilin liefert ein dem vorigen sehr ähnliches Verkettungsproduct, das indessen nur unter besonderen Cautelen in granatrothen Blättchen erhalten werden kann.

Diphenylamin²⁾.

Beim Vereinigen der beiden Lösungen tritt eine tiefdunkle Färbung ein; nach beendetem Erhitzen wird abgekühlt und mit 50-procentigem Alkohol langsam gefällt. Die prächtigen, bronceartig glänzenden, rothen Blätter enthalten Halogen und schmelzen bei 63—64°. (Herz 65—66°, Turpin 62°).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{19}\text{Cl}_2$. Ber. N 14.75. Gef. N 14.70.
(exsiccator trocken)

Leicht löslich in Alkohol; wird beim Schmelzen grösstentheils in die Componenten zerlegt.

Carbazol.

Hier musste, um überhaupt ein Reactionsproduct zu erzielen, mehrere Stunden erhitzt werden; die röthliche Lösung wurde vorsichtig mit wenig 50-procentigem Alkohol gefällt. Die erhaltenen

¹⁾ Vergl. van Romburgh, diese Berichte 16, 2674.

²⁾ Vergl. Herz, diese Berichte 23, 2540.

gelbrothen Nadeln wurden durch Lösen in Chloroform möglichst vom Carbazol befreit und mit Ligroin ausgefällt. Trotzdem konnte das Additionsproduct nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

$C_{24}H_{18}N_7O_19Cl_2$. Ber. N 14.8. Gef. N 13.92, 13.77.

Das Carbazolpikrylchlorid sintert gegen 180° und schmilzt bei $160-165^\circ$.

Die Versuche mit zweiwerthigen Aminen haben noch keine übersichtlichen Resultate gebracht und sollen daher fortgesetzt werden; es sei nur erwähnt, dass das *p*-Phenylendiamin mit Pikrylchlorid einen sehr schwer löslichen und hochschmelzenden Körper liefert, dessen analytische Zusammensetzung auf einmalige Verkettung hinweist:

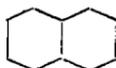
$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH + C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. C 40.48, H 2.81, N 19.73.
Gef. » 40.90, » 3.14, » 19.91.

Die rothe, mikro-krystallinische Substanz ist selbst in siedendem Chloroform und Eisessig sehr schwer löslich, löst sich hingegen zum grössten Theil in warmen Alkalien, um beim Einleiten von Kohlensäure wieder auszufallen.

Aehnliche Eigenschaften besitzen die Verkettungsproducte des *m*-Toluyldiamins und des Benzidins; die Zusammensetzung des Letzteren steht ungefähr in der Mitte zwischen einmaliger und zweimaliger Verkettung.

Merkwürdig ist, dass auch Salze von Diaminen mit Pikrylchlorid reagiren: diese Beobachtung wurde am *o*- und am *m*-Phenylendiamindichlorhydrat gemacht.

Schliesslich sei erwähnt, dass die α -Stellung einer Aminogruppe im Naphtalinkern auf die Ausbeute an Verkettungsproduct ebenso wenig von Einfluss ist, wie die Ortho-Position von Halogen oder Alkyl in den betreffenden Phenylaminen, denn das α -Naphtylpikramid,



$NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$,

wird in fast quantitativen Ausbeuten gebildet.

Rothe, ziemlich schwer lösliche Nadeln aus siedendem Alkohol, die zur Analyse bei 100° getrocknet werden:

$C_{18}H_{10}O_6N_4$. Ber. N 15.86. Gef. N 15.77, 15.92.

Schmelzpunkt $198-199^\circ$ (Turpin 197°); wird durch rauchende Schwefelsäure leicht sulfurirt.

In die experimentelle Durchführung der beschriebenen Versuche haben sich im organischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga die HH. Stünzi und v. Babinski getheilt, denen ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung meinen besten Dank ausspreche.

Tübingen, im Januar 1900.

Nachschrift: Nach Abschluss dieser Arbeit ersehe ich aus dem soeben erschienenen Heft dieser Berichte (33, 100), dass es Bamberger und Müller gelungen ist, nachzuweisen, dass der Bildung der Pikramide das Auftreten gefärbter Associationsproducte vorausgeht, welche indessen bei einem primären Amin, wie α -Naphtylamin, äusserst leicht in die Verkettungsproducte übergehen. Für das Verhalten des Diphenylamins und Carbazols gegen Pikrylchlorid folgt daraus, dass die Reaction bei Vorhandensein von räumlichen Schwierigkeiten in der ersten Phase des Processes — der Bildung der Additionsproducte — stehen bleibt. W.

56. Tadeusz Estreicher: Zur Kenntniss des secundären Butylbenzols.

[Abgekürzt mitgeteilt aus dem XXXIII Bd. der Sitzungsberichte der kais. Akademie d. Wissensch. in Krakau.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Von den vier existirenden Butylbenzolen ist das secundäre das am wenigsten bekannte. Dieser Körper, 1¹-Methopropylphen, wurde zuerst von Radziszewski¹⁾ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf α -Bromäthylbenzol erhalten, dann von Schramm²⁾, welcher ihn durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Benzollösung des primären Normalbutylchlorids dargestellt hat. Der Kohlenwasserstoff gab mit Brom unter Lichtabschluss, sowie mit Brom in Gegenwart von Jod, ein Kernsubstitutionsproduct, in welchem die Anwesenheit von Parabrombutylbenzol constatirt wurde (Schramm l. c.). Irgend welche andere Derivate sind seither nicht dargestellt worden.

Es schien möglich, zu diesem Körper auf drei Wegen zu gelangen, ausser auf dem von Radziszewski eingeschlagenen: man konnte versuchen, das primäre Normalbutylbenzol in das secundäre durch Einwirkung von Aluminiumchlorid zu überführen; oder man konnte, wie es bereits Schramm gethan, Aluminiumchlorid auf eine Benzollösung von Primärbutylchlorid einwirken lassen; schliesslich konnte man bei dieser Synthese das Secundärbutylchlorid in Anwendung bringen.

¹⁾ Diese Berichte 9, 21.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 620, 842.