

den letzten Gebilde? Jenseits der Verkettungsstellen tritt in beiden völlige Symmetrie zu Tage: es können also offenbar die Verzweigungen im Esterrest gleichmässig nach zwei Seiten noch Ausweichstellen finden, zumal beim Malonester zwei Sauerstoffatome dieses erleichtern. Im Acetessigester aber bietet die links vom Pfeil stehende Kohlenstoffkette ein Hinderniss, und beim Anilin scheint durch die vom ungleichmässig belasteten Stickstoff ausgehenden Valenzrichtungen ein symmetrisches Anpassen nicht möglich zu sein. Auf letztere Verhältnisse werde ich noch bei den später zu bringenden Vergleichen der Kresole mit den Toluidinen zu sprechen kommen.

Bei der Ausführung der in dieser und der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche hatte ich mich der werthvollsten Hilfe seitens der HHrn. Dr. H. Guntrum und Dr. R. Koch zu erfreuen.

## 152. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. März.)

In der Absicht, die von E. Bauer und mir<sup>1)</sup> über das Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin gemachten Angaben zu vervollständigen, habe ich diese Verbindung nochmals in etwas grösserer Menge aus Diphenylaminkalium und *o*-Dichlorbenzol<sup>2)</sup> hergestellt. Dabei wurde von dem früher beschriebenen Verfahren nur in so weit abgewichen, als der nach dem Abdestilliren des Petrolbenzins hinterbleibende Rückstand nicht mit Alkohol, sondern mit wenig Aceton versetzt wurde. Die hierdurch abgeschiedene, halbfeste Masse lieferte dann nach dem Abpressen und nach dem oft wiederholten Umkrystallisiren aus Aceton mikroskopische Nadeln, welche die s. Z. angegebenen Eigenschaften besitzen und — wenn völlig rein -- bei 137.5—138° schmelzen<sup>3)</sup>. Die Ausbeute beträgt ca. 5 pCt. der für das Diamin berechneten.

Versetzt man die Lösung dieses Körpers in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit, so nimmt die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Entwicklung von Stick-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 1912.

<sup>2)</sup> Die Ausbeute an *o*-Dichlorbenzol aus *o*-Chloranilin betrug diesmal ca. 70 pCt. der Theorie, gegen 25 pCt. bei dem s. Z. in kleinerem Maassstab ausgeführten Versuch.

<sup>3)</sup> Auch der Schmelzpunkt des älteren Präparates liess sich durch Umkrystallisiren aus Aceton von 133—134.5° auf 137.5—138° erhöhen.

oxyden eine dunkelgrüne Färbung an. Nach 24-stündigem Stehenlassen findet man auf dem Boden des Gefässes ein krystallinisches Pulver<sup>1)</sup>abgeschieden, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bräunlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 186—187° bildet und die Nitroverbindung des Tetraphenyl-*o*-phenylendiamins darstellt.

0.2315 g Sbst.: 18.2 ccm N (11°, 745 mm).

$C_{30}H_{23}N_3O_2$ . Ber. N 9.21. Gef. N 9.19.

Der Körper löst sich leicht in Benzol, etwas weniger leicht in Eisessig sowie in Aceton und verhältnissmässig schwer in Alkohol.

Bringt man *m*-Dichlorbenzol<sup>1)</sup> und Diphenylaminkalium unter den früher angegebenen Bedingungen zur gegenseitigen Einwirkung, so lässt sich aus dem Reactionsproduct auf dem oben beschriebenen Wege mittels Aceton ein Körper isoliren, welcher die gleichen Eigenschaften wie das Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin besitzt<sup>2)</sup>. Insbesondere zeigen beide Präparate denselben Schmelzpunkt sowie dieselben Löslichkeitsverhältnisse und auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode mittels des Beckmann'schen Apparates in Aethylenbromidlösung ergab bei beiden Präparaten in genügender Uebereinstimmung den für  $C_{30}H_{24}N_2$  berechneten Werth.

Da der aus *m*-Dichlorbenzol erhaltene Körper ausserdem beim Versetzen seiner Lösung in Eisessig mit Natriumnitrit unter bleibender Grünfärbung der Flüssigkeit bräunlich-gelbe Nadelchen vom Schmp. 186—187° liefert, so kann die Identität der beiden, aus *o*- und *m*-Dichlorbenzol entstehenden Tetraphenyl-phenylendiamine nicht wohl bezweifelt werden.

Wenn nun auch die Frage, in welchem Sinne die Atome bei der Bildung des tertiären Diamins aus den isomeren Dichlorbenzolen unter dem Einfluss der hohen Temperatur und des Alkalimetalls verschoben werden, einstweilen noch als eine offene anzusehen ist, so empfiehlt es sich doch, die seither benutzte Bezeichnung »*o*« für die bei 137.5—138° schmelzende Verbindung vorläufig beizubehalten.

Die auffallende Thatsache, dass die Producte der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das *o*- und auf das  $\beta$ -Diamin bei annähernd gleicher Temperatur schmelzen und sich äusserlich nicht von einander unterscheiden, brachte mich auf die Vermuthung, dass das  $\beta$ -Diamin nichts anderes als unreines *o*-Diamin sei. Trotz oftmaligem Umkrystallisiren aus Aceton und Petrolbenzin gelang es aber nicht, den Schmelzpunkt des  $\beta$ -Tetraphenylphenylendiamins, welcher schon früher zu 127—129° angegeben wurde, wesentlich zu erhöhen. Ich

<sup>1)</sup> Das *m*-Dichlorbenzol wurde aus *m*-Chloranilin mittels der Sandmeyer'schen Methode hergestellt, wobei ca. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten wurden.

<sup>2)</sup> Die Ausbeute betrug auch in diesem Fall ca. 5 pCt. der berechneten.

muss deshalb die beiden Diamine nach wie vor als von einander verschieden betrachten, zumal da auch ein kleiner Unterschied in der Löslichkeit<sup>1)</sup> besteht. Im Uebrigen steht die Beobachtung, dass die Schmelzpunkte isomerer Nitroverbindungen sehr nahe beisammen liegen, nicht vereinzelt da, wie das Beispiel der 2.6- und 3.5-, bezw. der 2.4- und 2.5-Dinitrobenzoesäuren zeigt<sup>2)</sup>.

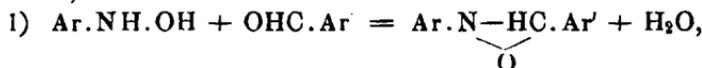
Schliesslich ist noch zu berichten, dass die Molekulargewichtsbestimmung des  $\beta$ - und des  $\alpha$ -Tetraphenylphenylendiamins nach der Gefrierpunktmethode in Aethylenbromidlösung die Werthe 413 bezw. 405 ergab, während sich aus der Formel  $C_{30}H_{24}N_2$  der Werth 412 berechnet.

Stuttgart, Technische Hochschule.

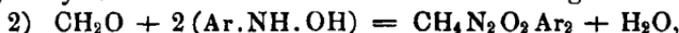
### 153. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf $\beta$ -Arylhydroxylamine.

(Eingegangen am 20. März; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während sich aromatische Aldehyde mit  $\beta$ -Arylhydroxylaminen in äquimolekularem Verhältniss zu *N*-Aryläthern der Benzaloxime<sup>3)</sup> condensiren,



betheiligen sich an der entsprechenden, unter Anwendung von Formaldehyd ausgeführten Reaction<sup>4)</sup> — wenigstens in der ersten Phase des Processes — auf je ein Molekül des Aldehyds zwei Moleküle des Arylhydroxylamins. Für die im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> 1 Theil Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin löst sich in ca. 800 Theilen Methylalkohol von 15°.

<sup>2)</sup> Auch einzelne isomere Dinitrotoluole schmelzen bei annähernd gleicher Temperatur.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1556. Die dort bezüglich der Constitution geäusserte Vermuthung hat sich seitdem als zutreffend erwiesen. Eine ganze Reihe von *N*-arylirten Benzaloximen  $\text{Ar.N} \underset{\text{O}}{\text{— HC.Ar}'}$  findet man beschrieben

in den Dissertationen der HHrn. Blaskopf, L'Orsa, Stiegelmann, Feilmann, Dewas und Frl. Baum (1895—1899).

<sup>4)</sup> Ein kurzer Bericht darüber findet sich in den »Verhandl. d. Züricher Naturforsch. Gesellsch. 1896, p. 78; ferner in der 1895 erschienenen Dissertation von C. Blaskopf.