

408. C. Loring Jackson und D. F. Calhane: Ueber 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiimin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Mai 1902.)

Bei einer Untersuchung über den Mechanismus der Umwandlung des *p*-Phenylendiamins in Chinon behandelten wir eine ätherische Lösung von 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiamin mit Brom und erhielten einen grünen wie Chromoxyd aussehenden Niederschlag, welcher von Alkali in eine bräunlich-rothe Base umgewandelt wurde.

Die Menge des bei dieser Umwandlung gebildeten Bromids wurde wie folgt bestimmt:

0.5226 g Sbst.: 0.2880 g Ag Br.

$C_6H_2Br_2(NH)_2 \cdot HBr$. Ber. H Br 23.19. Gef. H Br 23.45.

Der berechnete Betrag entspricht der Annahme, dass das Salz ein Bromatom enthält.

Das grüne Salz wird sowohl von Wasser als auch von Alkohol zersetzt; die zugehörige rothe Base scheint sogar noch unbeständiger zu sein. Reducirende Agentien wandeln das Salz mit grosser Leichtigkeit in 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiamin-Bromhydrat um. Bei der Behandlung mit Brom und Wasser liefert es ein substituirtes Chinon. Die Beobachtungen weisen darauf hin, dass der grüne Körper das Bromhydrat des 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiimins ist; hiermit stimmt auch die folgende Analyse überein:

0.1572 g Sbst.: 0.2562 g Ag Br. — 0.1974 g Sbst.: 0.3196 g Ag Br. —
0.3594 g Sbst.: 24.3 ccm N (28°, 765 mm).

$C_6H_2Br_2(NH)_2 \cdot HBr$. Ber. Br 69.56, N 8.12.
Gef. » 69.33, 68.89, » 7.76.

Diese Resultate stehen, soweit sich dies von einer nur durch Waschen mit Aether gereinigten Substanz erwarten liess, mit den theoretischen Werthen in Einklang. Da die Zahlen dieser und auch der obigen Analysen mit Präparaten von drei verschiedenen Darstellungen gewonnen wurden, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass es sich um ein ganz bestimmtes chemisches Individuum handelt.

Heucke ¹⁾ hat eine Substanz beschrieben, welche nach den Resultaten der Analyse das Phenyl-*p*-phenylendiimin sein muss. Sie ist roth gefärbt und giebt mit Eisessig eine bläulich grüne Färbung. Allerdings kann man diese Aehnlichkeiten zwischen der Heucke'schen Verbindung und der unserigen nicht für die Aufklärung der Natur der Letzteren verwerthen, denn die Eigenschaften seiner Verbindung

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 193.

fürhten Heucke zu der Ansicht, dass er kein einfaches Diimin, sondern eine Verbindung von höherem Molekulargewicht erhalten habe.

Behandelt man *p*-Phenylendiamin in ätherischer Lösung mit Brom, so erhält man ein dunkelblaues Bromhydrat, welches zu unserer grössten Ueberraschung bei der Einwirkung von Alkalien eine bromfreie, bräunlich rothe Base ergab. Es gelang uns bisher noch nicht, das blaue Salz zu reinigen; doch gaben einige vorläufige Analysen Resultate, welche mit unserer Ansicht, dass die Verbindung $C_6H_4(NH)_2.HBr$ vorliegt, recht gut übereinstimmen.

o-Phenylendiamin lieferte bei gleicher Behandlung ähnliche, jedoch noch unbeständigere Producte, während *m*-Phenylendiamin einen weissen Niederschlag ergab, welcher unzweifelhaft ein Substitutionsproduct darstellt.

Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung auch auf andere Diamine auszudehnen; da das eingehendere Studium so wenig beständiger Substanzen jedoch voraussichtlich eine recht zeitraubende Aufgabe sein wird, so veröffentlichen wir diese vorläufige Notiz schon jetzt und bitten, uns dieses Arbeitsfeld für einige Zeit überlassen zu wollen.

Harvard University, 15. Mai 1902.

408. F. B. Dains: Ueber die Darstellung und Reactionen von Formamidinderivaten.

(Eingegangen am 4. Juni 1902.)

Wenn man trocknen Chlorwasserstoff und Blausäure in wasserfreies Benzol einleitet, erhält man ein Salz, welches die Zusammensetzung $2HCN, 3HCl$ hat¹⁾. Dieses Sesquichlorid wird von Wasser, Alkalien und Alkohol leicht zersetzt und liefert dabei Ammoniak, Ameisensäure und Ameisensäurederivate. Gattermann und Schnitzspahn²⁾ haben dieser Verbindung die Formel $HN:CH.NH.CHCl_2.HCl$ ertheilt, weil sie mit Benzol unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid reagirt und Benzhydrylformamidin, $HN:CH.NH.CH(C_6H_5)_2$, giebt. Man kann das Sesquichlorid auch mit Natriummalonsäureester zu Dioxynicotinsäureester condensiren³⁾.

Eine weitere Untersuchung zeigte, dass dieses Blausäuresesquichlorid sehr leicht auf primäre Amine einwirkt. Ich untersuchte diese

¹⁾ Diese Berichte 16, 310 [1883]; Ann. d. Chem. 287, 341.

²⁾ Diese Berichte 31, 1770 [1898].

³⁾ Aladar Skita, Inaug.-Diss., Heidelberg 1900.