

dann der entstandene, rothviolette Niederschlag abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Rothviolettstichige Krystalle vom Schmp 250°. In Wasser unlöslich, in Essigsäure schwer, in Eisessig, sowie den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.0871 g Sbst.: 18 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N_5$. Ber. N 23.25. Gef. N 23.56.

2.6-Dinitrobenzaldehyd-4-diazoniumchlorid,
(CHO)(NO₂)₂C₆H₂.N₂.Cl.

Das 2.6-Nitro-4-aminobenzaldehyd wurde in absoluter alkoholischer Salzsäure gelöst und mit Amylnitrit in der Kälte turbinirt. Nach einiger Zeit und nach dem Hinzufügen von etwas Aether krystallisirte ein hellgelber, schwerer Körper aus. Der Niederschlag wurde nach einigem Stehen abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Der Körper war in Wasser sehr leicht, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln aber völlig unlöslich. Beim Erhitzen zersetzte er sich, ohne zu schmelzen, explosionsartig. Gegen Stoss und Schlag war er auch ziemlich empfindlich. Mit Phenolen usw. vermochte er, schön gefärbte Azofarbstoffe zu geben. Wegen seiner Explosivität konnte von dem Körper keine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ausgeführt werden, dagegen gaben die Stickstoff- und Chlor-Bestimmung brauchbare Werthe.

0.2853 g Sbst.: 0.1579 g AgCl. — 0.1964 g Sbst.: 38.4 ccm N (25°, 762 mm).

$C_7H_3O_5N_4Cl$. Ber. Cl 13.73, N 21.66.

Gef. » 13.63, » 21.88.

450. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Juli 1906.)

In einer früheren Mittheilung haben E. Bauer und ich¹⁾ darge-
than, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Triphenyl-
amin ein Körper entsteht, welcher mit dem von E. Herz²⁾ aus
Triphenylamin und Salpetersäure erhaltenen Mononitro-triphenyl-
amin identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2987 [1898].

²⁾ Diese Berichte 23, 2537 [1890]. In besserer Ausbeute, als nach dem dort beschriebenen Verfahren, erhält man die Nitroverbindung, wenn man das Triphenylamin in der 100-fachen Menge Eisessig löst und die mit Nitrit versetzte Lösung 24 Stunden lang stehen lässt, bevor man mit dem gleichen Volumen Wasser ausfällt. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Toluol.

In Bezug auf das Verhalten dieses Nitroamins gegen alkalische Reductionsmittel ist zu berichten, dass es auch bei mehrstündigem Kochen mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol keine Veränderung erleidet, wogegen die Reduction auf elektrolytischem Wege leicht gelingt, wenn man den Kathodenraum des Bades mit einer etwas Natriumacetat enthaltenden Lösung des Nitrokörpers in Alkohol, den Anodenraum mit wässriger Sodalösung beschickt und Elektroden aus Nickeldrahtnetz bezw. aus Platin verwendet.

In Folge seiner Schwerlöslichkeit selbst in kochendem Alkohol scheidet sich das Reductionsproduct schon während der Operation ziemlich vollständig ab und kann durch zwei- bis drei-maliges Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten werden.

0.3139 g Subst.: 30.4 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{36}H_{28}N_4$. Ber. N 10.87. Gef. N 10.95.

Das Tetraphenyldiamino-azobenzol bildet orangerothe Kryställchen, welche bei 201—202.5° schmelzen und sich mit gelber Farbe ausser in Alkohol, auch sehr schwer in Aceton, etwas weniger schwer in Eisessig und Essigester, leicht in Benzol und Toluol lösen. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas nehmen diese Lösungen eine blaugrüne Farbe an; doch liess sich das salzsaure Salz nicht im trocknen Zustande erhalten, da es schon an der Luft Chlorwasserstoff abspaltet.

Die Reduction des Nitrophenylamins in saurer Flüssigkeit ist bereits von E. Herz¹⁾ mittels Zinn und Salzsäure ausgeführt worden. Dieser Forscher hat aber das Amin nicht als solches isolirt, sondern nur aus der Lösung des Chlorhydrats durch Alkali in Form weisser Flocken abgeschieden, von welchen er angiebt, dass sie sich an der Luft rasch mit rothvioletter Farbe oxydiren. Diese Angabe ist insofern nicht zutreffend, als die aus dem Chlorhydrat mittels Ammoniak in Freiheit gesetzte Base nach dem Umkrystallisiren aus Aether und dann aus Alkohol lange, glänzende, beinahe farblose Nadeln darstellt, die sich auch bei jahrelangem Aufbewahren nicht verändern.

0.2067 g Subst.: 19.7 ccm N (15°, 733 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$. Ber. N 10.75. Gef. N 10.76.

Das Amino-triphenylamin oder unsymm. Diphenyl-phenyldiamin schmilzt bei 146—147.5°. Es siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb 360°, lässt sich aber grösstentheils unzersetzt destilliren. Es löst sich sehr leicht in Benzol, weniger leicht in Aether und Alkohol und ziemlich schwer in Petrolbenzin.

Die durch Erhitzen der Base mit Eisessig hergestellte Acetylverbindung zeigte denselben Schmelzpunkt (197°) wie das schon früher von Herz durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid gewonnene Präparat.

¹⁾ l. c.

Was das Verhalten des Triphenylamins gegen Benzoldiazoniumchlorid anbelangt, so hat sich gezeigt, dass dieses Amin eine nur sehr geringe Neigung besitzt, sich mit dem genannten Agens zu combiniren. Zwar färbt sich die Lösung des Triphenylamins in Eisessig (1:100) nach einiger Zeit intensiv violett, wenn sie mit in Eisessig gelöstem Benzoldiazoniumchlorid versetzt wird; der beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser ausfallende Niederschlag enthält aber neben unverändertem Triphenylamin nur sehr geringe Mengen von Azoverbindung, selbst wenn die Flüssigkeit wochenlang sich selbst überlassen gewesen war.

Dagegen tritt das Diphenyl-*m*-toluidin¹⁾ verhältnissmässig rasch mit Benzoldiazoniumchlorid zusammen. Immerhiu ist es auch in diesem Fall zweckmässig, die Mischung der in Eisessig gelösten Azocomponenten²⁾ einige Tage stehen zu lassen, bevor man das Kuppelungsproduct durch Eingiessen in Wasser ausfällt. Dasselbe stellt zunächst eine gelbrothe, klebrige Masse dar, welcher sich durch Auskochen mit (wenig) Petrolbenzin ein braunrothes Harz entziehen lässt. Das hinterbleibende krümlige Pulver liefert nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus Aceton scharlachrothe Nadelchen, welche bei 168—169° schmelzen.

0.2402 g Sbst.: 23.05 ccm N (3.5°, 746 mm).

$C_{25}H_{21}N_3$. Ber. N 11.59. Gef. N 11.57.

Das Benzolazodiphenyl-*m*-toluidin löst sich mit gelbrother Farbe leicht in Benzol, weniger leicht in Aceton, sowie in Alkohol und schwer in Petrolbenzin. Versetzt man die alkoholische Lösung mit starken Säuren, so nimmt sie in Folge von Salzbildung eine rothviolette Farbe an; durch Zusatz von Wasser tritt Dissociation ein, und die Base scheidet sich in Form gelber Flocken ab.

Im Anschluss hieran soll noch erwähnt werden, dass sich das Triphenylamin mit Benzaldehyd bei Gegenwart von (50-proc.) Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur condensirt, wobei eine zähe, schwach grün gefärbte Masse entsteht, welche sich, nachdem sie durch Behandeln mit Wasserdampf und Auskochen mit Alkohol gereinigt ist, zu einem beinahe weissen Pulver zerreiben lässt.

Dieses Pulver löst sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel; es ist unschmelzbar und ausserordentlich schwer verbrennlich.

Trotzdem die nach der Methode von Kjeldahl vorgenommene Stickstoffbestimmung einen nicht unerheblichen Fehlbetrag ergab (gef. N 4.4 anstatt ber. N 4.84 für $C_{13}H_{11}N_2$), so stellt die Substanz

¹⁾ Diese Berichte 34, 39 [1901].

²⁾ Das Diphenyl-*m*-toluidin löst sich in den meisten Solventien, insbesondere auch in Eisessig erheblich leichter als das Triphenylamin.

doch unzweifelhaft das Tetraphenyldiamino-triphenylmethan dar. In Berührung mit concentrirter Salz- oder Schwefel-Säure nimmt das Pulver allmählich eine schwarze Farbe an; eine lösliche Verbindung liess sich aber auch mit Hilfe von rauchender Schwefelsäure (mit 20 pCt. Schwefelsäureanhydrid) nicht erhalten.

Stuttgart, Technische Hochschule.

451. Eyvind Böttker: Ueber Adipinsäureanilid.

(Eingegangen am 2. August 1906.)

Bei einem Versuche, einige der Säuren, die bei der Oxydation der Sebacinsäure entstehen, als Anilide zu trennen, habe ich zufällig das Adipinsäure-anilid dargestellt. Es ist das einzige, bisher noch nicht bekannte Anilid in der Oxalsäurereihe.

10 g Adipinsäure, Schmp. 152°, wurden mit 15 g Anilin 8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 190° erhitzt, nachher überschüssiges Anilin durch Waschen mit saurehaltigem Wasser entfernt und das zurückbleibende Anilid aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 240° (corr.). Ausbeute etwa 80 pCt.

0.1472 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 10.02 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. —
0.1515 g Sbst.: 0.4056 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₁₈H₂₀N₂O₂. Ber. C 72.97, H 6.82, N 9.46.

Gef. » 73.02, » 7.34, » 9.56.

Das Adipinsäureanilid krystallisirt aus heissem Alkohol bei plötzlicher Abkühlung in feinen, voluminösen Nadelchen, bei langsamer Abkühlung in dem Acetanilid ganz gleichen Blättchen. Es löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich etwas über 300° unter Bildung eines recht angenehm ketonartig riechenden Theers. Anil bildet sich dabei nicht. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, dass die Fähigkeit, ringförmige Derivate zu liefern, in der Oxalsäurereihe mit der Glutarsäure aufhört¹⁾.

Kristiania, Juli 1906. Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Seitdem ich ein geeignetes Verfahren für die Darstellung der Sebacinsäure (Dissertation, Leipzig 1891, Gustav Fock) angegeben habe, ist der Preis derselben von 7 Mk. im Jahr 1891 auf 2.50 Mk. pro 100 g im Jahr 1906 heruntergegangen. (Kahlbaum). Die Sebacinsäure dürfte demnach jetzt das billigste Material für die Darstellung der Adipinsäure sowie der Glutarsäure sein. Durch ein Missverständniss meinerseits ist meine diesbezügliche Arbeit nur als Dissertation veröffentlicht und im Handbuch von Beilstein nur theilweise referirt worden.