

verhältnismäßig sehr schmalen Zone umkleidet, die aus den Produkten des Wasserangriffes auf Zement besteht. Damit ist die Bildung des Gefügebestandteiles B (Abbinden) in der Hauptsache beendet, und alle weiteren Vorgänge (Erhärten), die sich innerhalb B vollziehen, sind mikrographisch nicht weiter zu verfolgen, weil B im auffallenden Licht einheitlich aussieht. Andererseits wird die Mikrographie ein wertvolles Hilfsmittel bei Studien über die Mineralbildung im Zement bilden, denn durch mikrographische Untersuchung synthetischer Produkte wird es möglich sein, anzugeben, unter welchen physikalischen (Temperatur) und chemischen (Zusammensetzung) Bedingungen Zementbildung eintritt.

Der Verfasser ist der Leitung des Kgl. Materialprüfungsamtes, besonders Hrn. Professor Heyn, ferner Hrn. Privatdozenten O. Bauer für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

296. A. Hantzsch und St. Opolski:
Über einen violetten *aci*-Äther des Hexanitro-diphenylamins.

(Eingegangen am 5. Mai 1908.)

Bekanntlich besteht eine schon durch Farbveränderung in die Augen fallende Analogie zwischen den nitrierten Phenolen und den nitrierten Diphenylaminen, bzw. deren wichtigsten Repräsentanten, dem Trinitrophenol und dem Hexanitrodiphenylamin. Beide Verbindungen sind schwach farbig, bilden aber intensiv farbige Salze. Wie nun die Pikrate durch intramolekulare Umlagerung entstehen, so ist dasselbe für die dunkelvioletten Salze der gelben »Aurantia« wahrscheinlich; und wie die Pikrinsäure außer den fast farblosen Trinitrophenoläthern noch rote *aci*-Pikrinsäureester bildet, so konnten sich auch vom Hexanitrodiphenylamin außer den stabilen, gelblichen, normalen Stickstoffäthern, den *N*-Alkyl-hexanitrodiphenylaminen, noch isomere, labile, dunkelfarbige Sauerstoffester ableiten.

Es ist uns tatsächlich gelungen, einen solchen »*aci*-Äther« (*O*-Ester) zu isolieren und damit für die Nitrodiphenylamine dasselbe nachzuweisen, was für die Nitrophenole gilt ¹⁾; also Folgendes:

¹⁾ Ähnliche Erscheinungen wurden von einem von uns auch bei den Benzolsulfonitriliden beobachtet (s. Opolski, diese Berichte **40**, 3528 [1907]). Dabei ist leider übersehen worden, daß die zu diesen Untersuchungen dienenden Benzolsulfo-methylnitrilide schon vorher von den HHrn. Morgan und Micklethwait (Journ. Chem. Soc. **87**, 73 [1905]) beschrieben worden sind, worauf Hr. Morgan uns freundlichst aufmerksam gemacht hat.

Die nitrierten Diphenylamine sind tautomere Stoffe und zugleich Pseudosäuren, was bereits durch ihre abnorm große Leitfähigkeit in Pyridinlösung wahrscheinlich gemacht worden war¹⁾. Sie bilden zwei isomere Alkylderivate: schwach gelbe, stabile Stickstoffäther von der Konstitution der freien schwach gelben Wasserstoffverbindung und dunkelfarbige (violette), labile Sauerstoffester von der Konstitution der dunkelfarbigem Alkalisalze. Diese letzteren Formen sind durch Wanderung des Imidowasserstoffs an eine Nitrogruppe entstanden, also isomerisierte, chinoide *aci*-Nitroderivate.

Hexanitrodiphenylamin	<i>aci</i> -Salze
$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ Stickstoff-Äther	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2:\text{NO}\cdot\text{OMe}$ Sauerstoff-Ester
$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ gelbliche Nitrokörper	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2:\text{NO}\cdot\text{OCH}_3$ violette <i>aci</i> -Nitrokörper.

Die *N*-Alkyl-hexanitrodiphenylamine sind vor allem von Mulder²⁾ untersucht worden. Danach ist zwar das Methyl- und das Propyl-derivat gelb; die Äthylverbindung aber angeblich farblos. Diese mit unseren Anschauungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe unvereinbare Angabe hat sich jedoch nicht bestätigt; auch der Äthyläther besitzt dieselbe deutlich gelbe Farbe wie die übrigen *N*-Alkyl-hexanitrodiphenylamine. Ferner ist auch das bisher noch nicht bekannte *N*-Acetylderivat gelb. Die schwach gelbe Farbe kommt also dem echten Hexanitrodiphenylamin und allen seinen echten Derivaten $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NR}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ zu.

Der isomerisierten, farbigen Form entspricht die violette Farbe der Salze, was wir an dem violetten *O*-Methylester feststellen konnten. Er entsteht durch die direkte Methylierung des Silbersalzes, wird aber wegen seiner außerordentlichen Unbeständigkeit nur in minimalen Mengen erhalten. Als Hauptprodukt tritt hier Hexanitrodiphenylamin auf, dem der stabile gelbe *N*-Äther beigemischt ist. Der letztere dürfte aus dem primär gebildeten violetten *O*-Ester entstehen, der als labile Form sich rasch zu der stabilen isomerisiert.

Der violette *aci*-Nitrodiphenylamin-Ester erinnert an die roten *aci*-Nitrophenolester; die sehr unbeständigen Lösungen werden im Gegensatz zu den relativ alkalistabilen *N*-Alkylderivaten leicht zu Hexanitrodiphenylamin verseift und auch unter gewissen Bedingungen partiell zu dem *N*-Methyläther isomerisiert.

Ob der *aci*-Ester ein Ortho- oder ein Paraderivat ist, bleibt unentschieden, ist aber auch nicht wesentlich.

¹⁾ Hantzsch und Caldwell, Ztschr. für physik. Chem. **61**, 227 [1907].

²⁾ Rec. trav. chim. des Pays-Bas **25**, 120 [1906].

Dagegen sei darauf aufmerksam gemacht, daß das Hexanitrodiphenylamin, wie Aleksandroff¹⁾ auf Veranlassung des einen von uns festgestellt hat, zwei verschiedenfarbige (vielleicht stereoisomere) Salzreihen liefert: eine rote und eine violette. Der violette *O*-Methylester entspricht also auch hier den intensiver farbigen Salzen, ebenso wie die dunkelroten *aci*-Nitrophenolester den intensiver farbigen (roten) und nicht den gelben *aci*-Nitrophenolsalzen entsprechen.

Experimentelles.

Das Silbersalz des Hexanitrodiphenylamins wird am besten durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Säure in Acetonlösung dargestellt und durch Fällen der im Exsiccator konzentrierten, trocknen Acetonlösung mit nicht zu großer Menge absoluten Äthers gereinigt. Die noch einmal auf dieselbe Weise behandelten, schön violetten Krystalle bilden das reine Salz. Es ist in Wasser, Alkohol und Äther schwer, aber in Aceton äußerst leicht mit violetter Farbe löslich. Bei 190° färbt es sich dunkler und zersetzt sich über 200°.

0.4946 g Sbst.: 8.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_4 .CNS. — 0.3388 g Sbst.: 6.09 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_4 .CNS.

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_7\text{Ag}$. Ber. Ag 19.76. Gef. Ag 19.58, 19.40.

Acetyl-hexanitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, bildet sich leicht bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf das Silbersalz. Zweckmäßig führt man diese Reaktion in Benzollösung aus und reinigt die Acetylverbindung durch Fällen ihrer Acetonlösung mit Ligroin. Sie bildet hellgelbe Krystalle, die trotz wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol, Aceton-Ligroin usw. unter Zusatz von Tierkohle nicht farblos erhalten werden. Bei 200° schwärzt sie sich und schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Alkalien verseifen sie leicht; in der rot violetten Lösung läßt sich außer Hexanitrodiphenylamin auch Essigsäure nachweisen.

0.1067 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 759.8 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_7$. Ber. N 20.42. Gef. N 20.58.

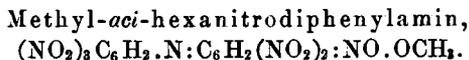
Die *N*-Alkyl-hexanitrodiphenylamine, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NR}$. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, wurden genau nach Angaben von Mulder (loc. cit.) aus *N*-Alkyldinitrodiphenylaminen erhalten. Die gelbe Farbe des Methylderivats ist von der des Hexanitrodiphenylamins nicht zu unterscheiden. Die Äthylverbindung ist zwar etwas heller, aber trotz Mulders Angaben nicht farblos zu erhalten. Sie bleibt im Gegenteil auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol, Aceton, Acetonitril u. a. deutlich gelb und schmilzt bei 201—202°, nach Mulder bei

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 39, 1391

198—200°. Nach Mulder soll der Körper an der Luft dunkel werden; unser Präparat behält seine rein gelbe Farbe beliebig lange bei.

Mit verdünnter Natronlauge können die *N*-Alkyl-hexanitrodiphenylamine lange Zeit ohne Rotfärbung, also unverändert in Berührung bleiben und dadurch vom Hexanitrodiphenylamin, das sich unter diesen Bedingungen momentan rot färbt, leicht unterschieden und getrennt werden, was besonders für den *N*-Methyläther von Nutzen ist, da derselbe sich gleich dem Hexanitrodiphenylamin bei 237° zersetzt. Durch starke Alkalien werden aber auch die *N*-Äther ziemlich rasch verseift.

Unsere Versuche, diese *N*-Alkyläther aus Pikrylchlorid und Alkylpikramiden darzustellen, um auch die so erhaltenen Präparate mit den Mulderschen vergleichen zu können, waren erfolglos, was man allerdings nach den Untersuchungen von Wedekind ¹⁾ erwarten konnte.



Übergießt man das völlig trockne Silbersalz erst mit absolutem Äther und dann mit Methyljodid, so entsteht allmählich an Stelle des violetten Salzes ein gelber Brei, der neben Silberjodid auch freies Hexanitrodiphenylamin enthält. Auf die primäre Entstehung des *aci*-Esters kann man hierbei nur aus der violetten Farbe der ätherischen Lösung schließen, aus der man aber den Ester nicht isolieren kann.

Läßt man aber auf das völlig trockne, fein gepulverte Silbersalz einen Überschuß von Methyljodid ohne jedes Lösungsmittel bei 0° einwirken und dunstet nach einigen Stunden das Methyljodid im Exsiccator ab, so bleibt neben Silberjodid eine dunkle Masse zurück, aus der sich durch Umkrystallisieren aus Benzol-Hexan der violette Ester isolieren läßt. Wegen der großen Empfindlichkeit seiner Lösungen besonders gegen Wasser muß man dabei die Feuchtigkeit peinlichst vermeiden; alle Lösungsmittel müssen sehr rein und trocken angewandt, alle Gefäße vorher erwärmt und dann im Exsiccator erkalten gelassen werden. Selbst beim sorgfältigen Arbeiten erhält man den Ester stets nur in minimaler Menge und bisweilen an seiner Stelle nur seine Zersetzungsprodukte in Form einer grauen, amorphen Masse oder sein Verseifungsprodukt, Hexanitrodiphenylamin.

Zweckmäßig extrahiert man die trockne Masse wiederholt mit kleinen Mengen von Benzol und versetzt diese Lösungen mit reinem Hexan. Nach einigen Stunden haben sich alsdann dunkle Niederschläge gebildet, die gegen 140° schmelzen. Man vereinigt sie und wäscht drei- bis viermal mit kleinen Mengen von Benzol aus,

¹⁾ Diese Berichte **33**, 426 [1900].

das sich dabei dunkelrot färbt und im wesentlichen die darin leichter löslichen Zersetzungsprodukte des Esters aufnimmt. Schließlich bleibt ein fast schwarzer, krystallinischer Rückstand, der sich in viel Benzol mit violetter Farbe auflöst und beim Versetzen dieser Lösung mit Hexan den reinen, violetten Ester in Form schöner, undurchsichtiger und deshalb fast schwarz erscheinender Krystalle ausscheidet. Die Ausbeute ist äußerst schlecht; man muß mehrere Portionen von je 2—3 g des Silbersalzes verarbeiten, um einige Dezigramme des Esters zu erhalten.

Der violette Ester schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 140—141°, zersetzt sich aber bei sehr langsamem Erwärmen schon gegen 120°. Er ist in Ligroin, Hexan und Alkohol unlöslich, in Äther sehr schwer, in Benzol leicht, in Aceton äußerst leicht löslich.

0.1521 g Sbst.: 0.1944 g CO₂, 0.0264 g H₂O. — 0.0697 g Sbst.: 13.2 ccm N (16.5°, 722 mm). — 0.0802 g Sbst.: 15 ccm N (19.5°, 753.5 mm).

C₁₃H₇O₁₂N₇. Ber. C 34.43, H 1.55, N 21.69.

Gef. » 34.85, » 1.94, » 21.21, 21.32.

Die Benzollösungen des violetten Esters sind haltbar, behalten also ihre schöne, dunkelviolette Farbe ohne Änderung bei und scheiden nach Zusatz von Hexan den reinen Ester wieder aus. Dagegen sind die ebenfalls violetten Lösungen auch in reinstem Aceton unbeständig; ihre ursprünglich violette Farbe geht allmählich in eine rote über. Wenn man die Acetonlösung mit Hexan fällt, erhält man einen über 160° schmelzenden Niederschlag, der stets mehr oder minder große Mengen von Hexanitrodiphenylamin enthält und durch wiederholtes Auflösen in Aceton und Fällen mit Hexan schließlich fast vollkommen in Hexanitrodiphenylamin übergeht, aber auch eine kleine Menge des isomeren gelben *N*-Esters enthält. Diese Unbeständigkeit des *aci*-Esters gegen Aceton erklärt auch, daß aus einer Acetonlösung des Silbersalzes durch Methyljodid bereits nach einigen Minuten Hexanitrodiphenylamin statt des primär gebildeten, violetten Esters ausgeschieden wird.

Um den Ester glatt zu verseifen, genügt es, seine Benzollösung mit Spuren von alkoholischer Salzsäure zu versetzen; die violette Lösung geht sofort in rot, dann sehr rasch in gelb über und scheidet gelbe Krystalle von Hexanitrodiphenylamin aus, das sich durch seinen Schmelzpunkt und durch die Rotfärbung mit verdünnten Alkalien identifizieren läßt.

Die vorliegende, im chemischen Laboratorium in Leipzig begonnene Arbeit ist von dem einen von uns im Genfer Laboratorium vollendet worden, wofür wir Hrn. Prof. A. Pictet auch an dieser Stelle bestens danken möchten.