

für Siliciumjodoform beschriebene, läßt sich aber für Siliciumbromofrom trotzdem nicht durchführen, da die Siedepunkte des Benzols und Siliciumbromofoms zu nahe bei einander liegen. Eine solche Darstellung würde also erst die vollständige Entfernung des Benzols d. h. die Isolierung des Silicohydrotrianilids voraussetzen, das dann in Schwefelkohlenstofflösung gespalten werden könnte.

Analyse der im Vakuum bei 50° getrockneten Substanz:

0.1729 g Subst.: 0.4323 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.2171 g Subst.: 24.90 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1113 g Subst.: 0.0225 g SiO₂.

SiH(NH.C₆H₅)₃. Ber. C 70.66, H 6.27, N 13.77, Si 9.93.

Gef. » 68.19, » 6.41, » 13.39, » 9.54.

Zusammenfassung.

Das bisher nur sehr schwer zugängliche Siliciumjodoform läßt sich aus Siliciumchloroform erhalten, indem man dieses entweder durch Umsetzen und Auslaugen mit flüssigem Ammoniak in Siliciumstickstoffhydrür, SiNH, verwandelt oder durch Umsetzen mit Anilin in Siliciumhydrotrianilid, SiH(NH.C₆H₅)₃, überführt, und diese Verbindungen dann mit wasserfreiem Jodwasserstoff in Schwefelkohlenstoff- bzw. Benzollösung spaltet.

Das zweite Verfahren ergibt die besseren Ausbeuten und führt bequemer zum Ziel als das erste.

Diese Spaltung der genannten Stickstoffverbindungen läßt sich ebenso wie mit Jodwasserstoff auch mit Chlor- und Bromwasserstoff durchführen und es dürfte ein derartig indirektes Verfahren zur Darstellung empfindlicherer Metallhalogenide und ähnlicher Verbindungen über die Stickstoffverbindungen auch weiterer Anwendung fähig sein.

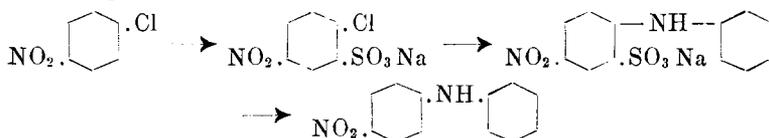
586. Fritz Ullmann und Reiner Dahmen: Über Diphenylamin-Derivate.

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule z. Berlin.]
(Eingegangen am 29. Oktober 1908; vorgetr. i. d. Sitzung vom 26. Oktober von Herrn F. Ullmann).

Vor einer Reihe von Jahren versuchte der eine von uns, nach den Angaben von Paul Fischer¹⁾ die freie 4-Nitrodiphenylamin-2-sulfosäure herzustellen, um daraus durch Abspaltung von Wasser das Nitrodiphenylaminsulfon zu gewinnen. Beim Eindampfen der aus dem nitrodiphenylaminsulfonsauren Barium hergestellten wäßrigen

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3798 [1891].

Lösung der freien Sulfosäure schieden sich schöne gelbe Krystallblättchen aus, die erst für das gesuchte Nitrodiphenylaminsulfon gehalten wurden. Bei der näheren Untersuchung zeigte es sich aber, daß hier nicht das Sulfon, sondern das bekannte 4-Nitro-diphenylamin vorlag. Die Abspaltung der Sulfogruppe aus der Nitrodiphenylaminsulfosäure war also auffallenderweise bereits durch Erwärmen der offenbar geringe Mengen von Schwefelsäure enthaltenden wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade erfolgt. Dieser Umstand veranlaßte uns, diese Reaktion eingehend zu untersuchen. Hierbei zeigte es sich, daß die *p*-Nitrodiphenylamin-*o*-sulfosäure, durch Erwärmen mit Mineralsäuren leicht in *p*-Nitrodiphenylamin mit vorzüglicher Ausbeute umgewandelt werden kann. Da die Sulfosäure aus dem *p*-Chlornitrobenzol durch eine Reihe von außerordentlich glatt verlaufenden Umsetzungen entsteht:



und das Anilin durch andere aromatische Basen¹⁾ ersetzt werden kann, so dürfte diese Reaktion vorteilhaft zum Aufbau von *p*-Nitrodiphenylamin und dessen Derivaten dienen. Sie dürfte der hübschen, von Irma Goldberg²⁾ angegebenen Synthese, wobei *p*-Chlornitrobenzol mit Anilin bei Gegenwart von Kupferjodür zu *p*-Nitrodiphenylamin kondensiert wird, trotz der größeren Anzahl von Operationen vorzuziehen sein, da unser Verfahren, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, Ausbeuten von über 90% der theoretisch berechneten liefert.

Aber die Sulfogruppe läßt sich nicht nur leicht aus den Nitrodiphenylaminsulfosäuren abspalten, sondern das gleiche gilt auch für die entsprechenden Aminoderivate.

Die Umsetzung des chlornitrobenzolsulfosauren Natriums mit Anilin und *o*-Toluidin wurde durch Erhitzen bei Gegenwart von Glycerin vorgenommen. Die Kondensation mit *p*-Toluidin und den drei Phenylendiaminen erfolgte schon beim Kochen der wäßrigen Lösung der Komponenten unter Rückfluß.

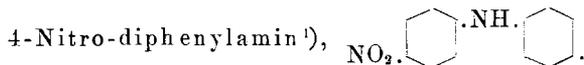
Die Abspaltung der Sulfogruppe bei der 4-Nitro-4'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure war von einer Nebenreaktion begleitet, es entstand außer 4-Nitro-4'-aminodiphenylamin noch eine gewisse Menge *p*-Nitranilin.

¹⁾ Über die Kondensationsprodukte mit Aminophenolen hat Hr. Karl Jüngel gearbeitet. Hierüber soll später berichtet werden. Ullmann.

²⁾ D. R. P. Nr. 185 663.

Aus der aus *o*-Phenylendiamin sich bildenden isomeren Säure entstand 4-Nitrophenol-2-sulfosäure als Hauptprodukt und nur 14% 4-Nitro-2'-aminodiphenylamin.

Experimenteller Teil.



Diese Verbindung wurde aus dem Natriumsalz der 4-Nitrodiphenylamin-2-sulfosäure hergestellt, für dessen Gewinnung sich die folgende Methode gut eignet.

25.9 g ($1/10$ Mol. Gew.) *p*-nitrochlorbenzolsulfosaures Natrium, 25 g Glycerin und 5 g Calciumcarbonat wurden mit 78 g Anilin innig vermischt und in einem Kolben im Ölbad unter Rückfluß unter häufigem Umschütteln auf 180—185° erhitzt. Die Schmelze färbte sich erst gelb, dann rotbraun, und die Kondensation war nach 8 Stunden beendet.

Die Reaktionsmasse wurde hierauf mit Wasser verdünnt, 10 g Soda hinzugefügt und das unverbrauchte Anilin (66 g) mit Dampf abgeblasen. Aus der dunkelgelben filtrierte Lösung schieden sich 28.7 g nitrodiphenylaminsulfosaures Natrium aus, das sich als völlig chlorfrei erwies. Aus der eingeengten Mutterlauge konnten 2 g unverändertes Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden. Die Ausbeute betrug also 98.4% der Theorie. Die Methode dürfte zweckmäßiger sein als das von P. Fischer²⁾ angegebene Verfahren, wobei die Kondensation mit der freien Chlornitrobenzolsulfosäure ausgeführt wird.

Die Abspaltung der Sulfogruppe aus dem nitrodiphenylaminsulfosauren Natrium kann durch Erwärmen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erfolgen. Durch intensives Rühren wird die Ausbeute merklich erhöht.

7.9 g ($1/40$ Mol.-Gew.) *p*-nitrodiphenylaminsulfosaures Natrium wurden in einem mit Kühlrohr und Rührer versehenen Kolben mit 30 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) unter Rühren im Wasserbad erwärmt. Die gelben Krystalle verschwinden alsbald, und die freie Nitrodiphenylaminsulfosäure scheidet sich in braunroten Öltropfen ab. Auch diese verschwinden nach einigen Stunden unter Abscheidung von krystallinischem *p*-Nitrodiphenylamin. Nach Ablauf von 5 Stdn. wird die Masse mit etwas Wasser verdünnt, das ausgeschiedene braungelbe *p*-Nitrodiphenylamin abgesaugt, mit etwas Ammoniak verrieben,

¹⁾ Die ersten Versuche hat Hr. Dr. L. Kaufmann unter meiner Leitung ausgeführt. Ullmann.

²⁾ Diese Berichte **24**, 3798 [1891].

filtriert, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 5 g Nitrodiphenylamin, das sind 93.5 % der Theorie.

Benutzt man die gleichen Mengenverhältnisse und erhitzt zum Sieden, so ist die Reaktion schon nach 2 Stunden beendet. Die Ausbeute stieg auf 5.25 g, d. s. 98 % der theoretisch möglichen Menge.

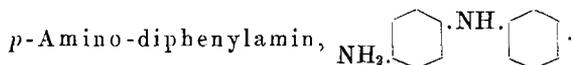
Ersetzt man die Salzsäure durch 50-prozentige Schwefelsäure und kocht das Gemisch während 10—15 Minuten unter Rückfluß, so scheidet sich offenbar das Sulfat des Nitrodiphenylamins als dunkelbraune, ölige Masse aus, die beim Behandeln mit Wasser zu einer gelbbraunen Krystallmasse erstarrt. Es wurden 5.1 g, d. s. 95.3 %, Nitrodiphenylamin erhalten.

Das nach den verschiedenen Verfahren gewonnene Nitrodiphenylamin ist sehr rein. Die mittels Salzsäure hergestellten Produkte schmelzen bei 130—131°, während die mit Schwefelsäure erhaltenen schon bei 128° schmelzen.

Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man es in Form von orangegelben Blättchen, welche bei 132° schmelzen und die von Otto N. Witt für dieses Produkt angegebenen Eigenschaften¹⁾ besitzen.

0.1438 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.08. Gef. N 12.90.



Diese Base kann sowohl durch Reduktion des Nitroderivats unter Benutzung der nachfolgenden Methode erhalten werden, als auch durch Abspaltung der Sulfogruppe aus der Aminodiphenylaminsulfosäure.

Ausgehend von der gleichen Menge chlornitrobenzolsulfosaurem Natrium liefert das erste Verfahren 88.3 %, während das zweite nur 81.9 % Aminodiphenylamin ergibt.

a) Aus Nitro-diphenylamin.

(Geeigneter als Zinkstaub und Essigsäure²⁾) dürfte für die Reduktion das folgende Verfahren sein, wobei man das Aminodiphenylamin in Form seines haltbaren Sulfats erhält.

5.35 g ($1/40$ Mol.-Gew.) *p*-Nitrodiphenylamin wurden in 80 ccm 50-prozentigem Alkohol, der 0.5 g Salmiak enthielt, gelöst und in die unter Rückfluß siedende Lösung 7 g Zinkstaub in kleinen Anteilen vorsichtig eingetragen. Die gelbbraune Lösung wurde heller und schließlich farblos. Nach Hinzufügen

¹⁾ Diese Berichte **11**, 757 [1878].

²⁾ Diese Berichte **12**, 1401 [1879].

gabe einiger Tropfen Bisulfitlösung wurde die Flüssigkeit in eine Saugflasche filtriert, die etwas 50-prozentige Schwefelsäure enthielt, wobei sich sofort das unlösliche Aminodiphenylaminsulfat ausschied.

Die Ausbeute betrug 5.3 g, d. s. 91 % der Theorie. Durch Behandeln des Sulfats (5.8 g) mit Wasser und etwas Ammoniak wird daraus die Base (4.55 g = 99.2 %) in Freiheit gesetzt. Sie schmilzt bei 75°.

b) Aus 4-Amino-diphenylamin-2-sulfosäure.

Für die Herstellung dieser Säure kann man die reine Nitrodiphenylaminsulfosäure mit Zinkstaub oder Eisenpulver reduzieren. Es ist aber nicht nötig, diese Säure erst zu isolieren, sondern man kann direkt die Lauge benutzen, wie solche bei der Kondensation des chlor-nitrobenzolsulfosäuren Natriums mit Anilin erhalten wird.

Die aus 52 g ($\frac{1}{5}$ Mol.-Gew.) *p*-chlornitrobenzolsulfosäurem Natrium erhaltene gelbbraune Lauge, aus der das unverbrauchte Anilin mit Dampf abgeblasen war, wurde in zwei gleiche Teile geteilt.

Die eine Hälfte wurde mit Salzsäure genau neutralisiert, dann noch 1 ccm Salzsäure und 28 g Eisenpulver hinzugefügt und 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die Flüssigkeit farblos wurde. Das in Lösung gegangene Eisen wurde durch Soda ausgefällt, etwas Natriumsulfit hinzugefügt und direkt in 80 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) hineinfltriert. Hierbei schied sich die *p*-Aminodiphenylaminsulfosäure in farblosen Nadeln ab, die sich jedoch bald grau färbten. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Einengen der Lauge ließ sich noch eine geringe Menge Säure gewinnen.

Die Ausbeute betrug 24.5 g, d. s. 92.8 % der Theorie.

Die andere Hälfte der Lösung von nitrodiphenylaminsulfosäurem Natrium wurde mittels 60 g Zinkstaub reduziert und hierbei ebenfalls 24.5 g Aminodiphenylaminsulfosäure erhalten.

Die Säure ist entgegen den Angaben von P. Fischer¹⁾ in heißem Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in kleinen, weißen Nadeln. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Ferrichlorid zuerst violett, dann dunkelblau, und es scheidet sich ein blauschwarzer Niederschlag ab.

0.3018 g Sbst.: 0.2767 g BaSO₄. — 0.1181 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 766 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₂S. Ber. S 12.53, N 10.57.
Gef. » 12.20, » 10.58.

Um aus der Aminodiphenylaminsulfosäure die Sulfogruppe abzuspalten, muß man bedeutend länger erwärmen als bei dem entsprechenden Nitroderivat. Da infolge des langen Erhitzens die Masse sich

¹⁾ Diese Berichte 24, 3800 [1891].

dunkel färbt, fügt man zweckmäßig etwas Stannochlorid hinzu, wodurch die Oxydation verhindert wird.

5.3 g ($\frac{1}{50}$ Mol.-Gew.) Aminodiphenylaminsulfosäure, 0.25 g Stannochlorid und 25 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) wurden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei die Sulfosäure allmählich in Lösung ging. Nach Ablauf von 10 Stunden ist die Reaktion beendet. Die klare, gelbliche Flüssigkeit wurde in verdünnte Natronlauge eingegossen und die ausgeschiedene Base ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 3.25 g Amidodiphenylamin, d. s. 88.3 % der Theorie. Anstatt die Base abzuscheiden, kann man auch aus der mit Wasser verdünnten klaren Lösung das Sulfat mittels Natriumsulfat gewinnen. Die Ausbeute betrug 87 %. Der Schmelzpunkt des aus Benzol-Ligroin umkrystallisierten Aminodiphenylamins liegt bei 75° entsprechend den Angaben von O. Fischer und E. Hepp¹⁾.

0.1142 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. N 15.21. Gef. N 14.98.

4-Nitrophenyl-2'-tolylamin, 

Das hierfür notwendige 4-nitrophenyl-2'-tolylamin-2-sulfosaure Natrium wurde mittels *o*-Toluidin und unter Benutzung der gleichen Mengenverhältnisse, wie beim entsprechenden Diphenylaminderivat hergestellt. Die Erhitzungsdauer betrug aber 13 Stunden und die Temperatur 190°. Aus 26 g ($\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) chlornitrobenzolsulfosaurem Natrium wurden 33 g nitrophenyltolylaminsulfosaures Natrium gewonnen. Dieses krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die in Wasser und Essigsäure gut, schwer in Aceton löslich sind.

0.3406 g Sbst.: 0.0733 g Na_2SO_4 .

$C_{13}H_{10}O_5N_2SNa$. Ber. Na 6.96. Gef. Na 7.06.

Erhitzt man 16.5 g ($\frac{1}{20}$ Mol.-Gew.) vorstehender Verbindung mit der 5-fachen Menge Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) unter Rühren im Wasserbade, so scheidet sich die freie Sulfosäure alsbald in Form von öligen braunen Tropfen aus, die nach Ablauf von 6 Stunden zu gelbbraunen Krystallkörnern erstarren. Nach dem Filtrieren und Waschen erhält man 9.7 g Nitrophenyltolylamin, und 0.7 g Ausgangsmaterial konnten zurückgewonnen werden. Die Ausbeute belief sich also auf 88.9 % der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 112° und nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin bei 115°. Es bildet dunkelgelbe, glänzende Blättchen, die gut in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Äther und kaum in Ligroin löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2614 [1888].

0.1208 g Sbst.: 0.3040 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 765 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₂. Ber. C 68.42, H 5.37, N 12.28.
Gef. » 68.63, » 5.26, » 12.09.

Durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinkstaub unter Benutzung der bei dem Aminodiphenylamin angegebenen Methode wurde das 4-Aminophenyl-2-tolylamin-Sulfat in einer Ausbeute von 86 % gewonnen. Es bildet kleine Nadeln, die sich an der Luft bald röten. Sie sind löslich in der Siedehitze in Wasser, Alkohol und Essigsäure.

0.2360 g Sbst.: 0.1074 g BaSO₄.

(C₁₃H₁₄N₂)₂, H₂SO₄. Ber. S 6.47. Gef. S 6.25.

Das daraus hergestellte Aminophenyl-tolylamin schmilzt roh bei 52° und nach dem Umlösen aus Ligroin bei 58.5°. Es bildet weiße Blättchen, die sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin und kaum in Wasser löslich sind. Die Lösung des Chlorhydrats wird mit Eisenchlorid blau gefärbt.

0.1426 g Sbst.: 17.1 ccm N (15°, 752 mm).

C₁₃H₁₄N₂. Ber. N 14.18. Gef. N 14.03.

Man kann das Aminophenyl-tolylamin auch aus der entsprechenden Sulfosäure herstellen. Die aus 5.5 g der Nitroverbindung durch Reduktion mit 4.5 g Zinkstaub gewonnene 4-Aminophenyl-2'-tolylamin-2-sulfosäure (3.9 g = 84 % der Theorie) bildet kleine farblose Nadeln, die sich bald grau färben, schwer in Wasser und Alkohol in der Kochhitze löslich sind.

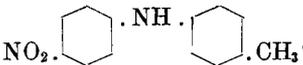
0.1387 g Sbst.: 11.9 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₃H₁₄O₃N₂S. Ber. N 10.07. Gef. N 10.00.

Erhitzt man 5.5 g dieser Säure mit 30 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) und 0.5 g Stannochlorid unter Rückfluß zum Sieden, so ist erst nach 18 Stunden die Reaktion beendet, und beim Aufarbeiten werden 2.85 g (72 % der Theorie) *p*-Aminophenyl-*o*-tolylamin erhalten.

0.1511 g Sbst.: 0.4349 g CO₂, 0.0989 g H₂O.

C₁₃H₁₄N₂. Ber. C 78.78, H 7.27.
Gef. » 78.50, » 7.32.

4-Nitrophenyl-4'-tolylamin, 

Außerordentlich glatt geht die Kondensation des nitrochlorbenzolsulfosauren Natriums mit *p*-Toluidin. Die Umsetzung erfolgt schon, wenn man die Komponenten bei Gegenwart von Wasser zum Sieden erhitzt.

Aus 25.9 g chlornitrobenzolsulfosaurem Natrium, 5 g Kreide, 15 g *p*-Toluidin und 80 ccm Wasser erhält man nach 7-stündigem Kochen eine dunkelbraune Lösung, aus der nach dem Alkalischemachen 3.3 g unverbrauchtes *p*-Toluidin mit Dampf abgeblasen werden konnten, während aus der filtrierten orangegelben Lauge 32.5 g reines 4-nitrophenyl-4'-tolyl-2-sulfosaures Natrium erhalten wurden, was einer Ausbeute von 98.5 % der Theorie entspricht.

Das Natriumsalz bildet nach dem Umlösen aus Wasser orange-rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz. Sie lösen sich auch in Alkohol und Essigsäure und sehr schwer in Aceton.

0.4960 g Sbst.: 0.1090 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$. Ber. Na 6.98. Gef. Na 7.11.

Sehr gut läßt sich aus vorstehender Verbindung das 4-Nitrophenyl-4'-tolylamin gewinnen.

Erwärmt man 33 g ($\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) Natriumsalz mit 132 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) unter Rühren in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Wasserbade während 5 Stunden, so ist das Ausgangsmaterial verschwunden, und das Nitrophenyltolylamin hat sich in orangeroten Kryställchen abgeschieden.

Es wurden 21 g erhalten, was unter Berücksichtigung von 1.5 g unverändertem Ausgangsmaterial einer Ausbeute von 96.5 % entspricht.

Erhitzt man vorstehenden Ansatz unter Rückfluß zum Sieden, so ist die Umsetzung rascher beendet. Es wurden 22.4 g Nitrophenyltolylamin gebildet, das sind 98.2 % der Theorie.

Das Rohprodukt ist sehr rein, es schmilzt bei 135° , und nach dem Umlösen aus Alkohol erhält man schöne, glänzende, gelbe, lanzettförmige Nadeln, die stahlblau irisieren und bei 136° schmelzen. Sie sind in der Siedehitze in Alkohol, Essigsäure und Aceton leicht, schwer in Äther und Benzol löslich.

0.1502 g Sbst.: 0.3752 g CO_2 , 0.0748 g H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 12.4 ccm N (21° , 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 68.42, H 5.53, N 12.28.

Gef. » 68.20, » 5.26, » 11.96.

Das 4-Aminophenyl-4'-tolylamin wurde durch Reduktion von 11.4 g Nitroverbindung mittels Zinkstaub auf die schon öfters beschriebene Weise hergestellt. Infolge der großen Beständigkeit der freien Base kann man diese direkt aus der vom Zinkstaub abfiltrierten Lösung durch Wasser ausfällen, wobei 9.8 g, das sind 99.3 % der Theorie, an völlig reinem Aminophenyltolylamin erhalten wurden.

0.1211 g Sbst.: 0.3416 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.1348 g Sbst.: 16.2 ccm N (19° , 759 mm).

$C_{13}H_{14}N_2$. Ber. C 78.78, H 7.12 N 14.18.
Gef. » 78.57, » 7.27, » 14.03

Auch die Methode über die 4-Aminophenyl-4'-tolylamin-2-sulfosäure liefert annähernd die gleich guten Ausbeuten. Die Reduktion ergab eine Ausbeute von 92.1 % an Aminosäure. Diese bildet kleine, weiße Nadeln, die sich beim Aufheben schwach bläulich färben. Sie sind wenig in Wasser, etwas besser in Alkohol löslich.

0.1410 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2S$. Ber. N 10.07. Gef. N 9.86.

Charakteristisch für die Säure ist ihr schwer lösliches Natriumsalz, das in farblosen Blättchen krystallisiert, die sich allmählich rötlich färben.

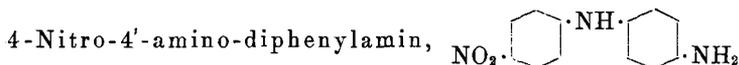
0.3096 g Sbst.: 0.0692 g Na_2SO_4 .

$C_{13}H_{13}O_3N_2SNa$. Ber. Na 7.66. Gef. Na 7.45.

Die wäßrige Lösung des Salzes wird durch Ferrichlorid erst violett gefärbt, und alsbald scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab.

Die Abspaltung der Sulfogruppe war erst durch 10-stündiges Erhitzen von 5.56 g ($\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) Amidophenyltolylaminsulfosäure, 30 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) und 0.5 g Stannochlorid unter Rückfluß beendet. Durch Eingießen in verdünnte Natronlauge konnten 3.8 g Base und durch Ansäuern der alkalischen Lauge 0.1 g unverändertes Ausgangsmaterial regeneriert werden, woraus sich die Ausbeute auf 97.9 % berechnet. Der Schmelzpunkt des nach beiden Methoden gewonnenen Aminophenyl-4'-tolylamins lag bei 119° und änderte sich auch nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin nicht. Hierbei wurden weiße Blättchen erhalten, die sich gut in Alkohol und Eisessig lösen. Die Substanz erwies sich identisch mit dem von A. Reichhold¹⁾ hergestellten Produkt, der den Schmelzpunkt zu 118° fand.

Die Kondensation des Natriumsalzes der Chlornitrobenzolsulfosäure mit den drei Phenylendiaminen wurde durchweg durch Kochen äquimolekularer Mengen der Komponenten in wäßriger Lösung vorgenommen. Hierbei verlief die Umsetzung am raschesten mit dem *p*-Phenylendiamin und am langsamsten mit dem *o*-Derivat.



Erhitzt man eine Lösung von 10.8 g *p*-Phenylendiamin ($\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.), 29.4 g 80-prozentigem *p*-nitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 166 [1889].

($\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 5 g Kreide unter Rückfluß zum Sieden, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung allmählich dunkelbraun, und nach Ablauf von 5 Stunden ist die Umsetzung beendet. Aus der filtrierten Lösung wird die 4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-2-sulfosäure mittels Salzsäure in Form gelbbrauner Nadeln abgeschieden. Die Ausbeute betrug 29,3 g, d. i. 94,8 % der Theorie. Die Säure ist sehr schwer in Alkohol löslich und wird leicht von Alkalien mit gelber Farbe gelöst.

0.1482 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 772 mm).

$C_{12}H_{11}O_5N_3S$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.62.

Die Abspaltung der Sulfogruppe aus vorstehender Säure gelingt am besten durch Erwärmen mit Schwefelsäure. 6,2 g Nitroamino-diphenylaminsulfosäure wurden mit 37 ccm 68-volumprozentiger Schwefelsäure während $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die anfangs dunkelbraune Lösung alsbald violett wurde. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser schied sich das Sulfat des Nitroamino-diphenylamins in dunklen Krystallen ab. Durch Behandeln mit Ammoniak wurde daraus die rotbraune Base (2,3 g = 52 % der Theorie) gewonnen. Beim Neutralisieren der schwefelsauren Lösung mit Ammoniak schieden sich noch 0,7 g *p*-Nitranilin ab, die nach dem Umlösen aus Wasser scharf bei 146° schmolzen.

Verwendet man stärkere Schwefelsäure, von 80—85 % z. B., zur Abspaltung der Sulfogruppe, so konnte nur *p*-Nitranilin (2,7 g) aus obigem Ansatz isoliert werden.

Das rohe Nitroaminodiphenylamin schmilzt bei 202° und nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 207° (E. Bandrowski¹⁾) gibt 211° an). Die Base krystallisiert in schönen, rotbraunen Nadeln, die gut in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Äther und nicht von Ligroin gelöst werden.

0.1436 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 20,4 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » 62.90, » 4.99, » 18.22.

Das Chlorhydrat bildet dunkle, stahlblau glänzende Nadeln, die in heißem Wasser mit gelber Farbe löslich sind.

0.2404 g Sbst.: 0.1290 g AgCl.

$C_{12}H_{11}O_2N_3.HCl$. Ber. Cl 13.37. Gef. Cl 13.23.

4-Nitro-3'-amino-diphenyl, $NO_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH_2$

Die Herstellung der als Ausgangsmaterial dienenden 4-Nitro-3'-amino-diphenylamin-2-sulfosäure geschah nach der bei der

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1900, II, 852.

p-Verbindung angegebenen Methode. Jedoch muß man frisch destilliertes *m*-Phenylendiamin verwenden und das Erhitzen während 24 Stunden fortsetzen. Die Ausbeute betrug hierbei 95.5 % der Theorie. Die Säure bildet braungelbe Nadeln, die in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich sind und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden.

0.1431 g Stbst.: 16.2 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{12}H_{11}O_5N_3S$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.41.

Die Abspaltung der Sulfogruppe gelingt gut mit verdünnter Schwefelsäure.

6.2 g Nitroaminodiphenylaminsulfosäure wurden mit 37 ccm 70-volumprozentiger Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, wobei nach Ablauf einer Stunde völlige Lösung eintrat. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein dunkler Niederschlag aus, der filtriert und mit Ammoniak digeriert wurde. Hierbei wurden 3.5 g Nitroaminodiphenylamin erhalten und 0.6 g unverändertes Ausgangsmaterial regeneriert, was einer Gesamtausbeute von 85 % entspricht. Das Rohprodukt schmilzt bei 153°; nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol wurde es in braungelben, messingglänzenden, irisierenden, bei 156° schmelzenden Blättchen erhalten, die leicht löslich in Alkohol und Aceton mit gelber Farbe, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Ligroin sind.

0.1500 g Stbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1618 g Stbst.: 25.3 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 62.88, H 4.80, N 18.34.

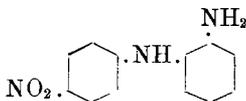
Gef. » 62.69, » 4.92, » 18.11.

Das Chlorhydrat bildet dunkelgelbe, große Nadeln von blauem Oberflächenglanz, die sich in heißem Wasser mit gelber Farbe lösen.

0.4247 g Stbst.: 0.2248 g AgCl.

$C_{12}H_{11}O_2N_3.HCl$. Ber. Cl 13.37. Gef. Cl 13.09.

4-Nitro-2'-amino-diphenylamin,



Die Kondensation von 29.4 g *p*-chlornitrobenzolsulfosaurem Natrium (80-proz.) mit 18.1 g salzsaurem *o*-Phenylendiamin wurde bei Gegenwart von 200 ccm Wasser und 10 g Kreide durch 26-stündiges Kochen unter Rückfluß vorgenommen und durch Ansäuern der hellbraunen, filtrierten Lösung mittels Salzsäure 30.7 g 4-Nitro-2'-amino-diphenylamin-2-sulfosäure (99.3 % der Theorie) in Gestalt gelber Krystalle gewonnen. Für die Analyse wurde die Säure aus Wasser umgelöst und hierbei in gelben, verfilzten oder sternförmig gruppierten Nadeln erhalten. Sie sind gut löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid erst blutrot gefärbt, und alsbald scheidet sich ein braunschwarzer Niederschlag aus.

0.1645 g Sbst.: 19.3 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{12}H_{11}O_5N_3S$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.42.

Beim Erwärmen von 6.2 g Nitroaminodiphenylaminsulfosäure mit 37 ccm 70-vol.-prozentiger Schwefelsäure im Wasserbad trat nach $\frac{3}{4}$ Stunden völlige Lösung ein. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nur ein geringer Niederschlag ab, aus dem mittels Ammoniak 0.6 g Nitroaminodiphenylamin gewonnen und 0.5 g unverändertes Ausgangsmaterial regeneriert wurden.

Aus der schwefelsauren Lösung fiel beim Neutralisieren mit Ammoniak 3 g einer gelben, krystallinischen Substanz aus. Diese bestand aus dem Ammoniumsalz der *p*-Nitro-phenol-*o*-sulfosäure.

0.1436 g Sbst.: 0.1595 g CO_2 , 0.0422 g H_2O . — 0.1946 g Sbst.: 19 ccm N (18°, 759 mm).

$C_8H_8O_6N_2S$. Ber. C 30.51, H 3.39, N 11.86.

Gef. » 30.30, » 3.28, » 11.47.

Bei einem anderen Versuch, wobei die gleiche Menge Ausgangsmaterial mit 37 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) während 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde, konnten 0.65 g Nitroaminodiphenylamin neben 2.9 g nitrophenolsulfosaurem Ammonium gewonnen werden.

Das Nitroaminodiphenylamin ist identisch mit der von R. Nietzki und O. Baur¹⁾ durch partielle Reduktion von Dinitrodiphenylamin dargestellten Substanz. Aus verdünntem Alkohol umgelöst, bildet es rotbraune Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe, die bei 143° schmelzen, gut in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Äther löslich sind. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Ferrichlorid, so färbt sich die Flüssigkeit rot, und alsbald scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab.

587. Herman Decker und Heinrich Felser: Über Biphenopyrylium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 20. Oktober 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 26. Oktober v. Verf.)

Die Oxoniumtheorie läßt in den Fällen, wo Ammoniumsalze bekannt sind, die Möglichkeit der Existenz von isologen Sauerstoffsalzen voraussehen, die sich von ersteren durch Ersatz von N.R durch O ableiten lassen. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß die tertiären cyclischen Oxoniumsalze, welche den höher molekularen quaternären

¹⁾ Diese Berichte **28**, 2977 [1895].