

- Oxalsaures Kobaltoxyd, CoC_2O_4 . 2.325, 19°. 2.296, 20.5°.
L. R. Jreeman.
- Oxalsaures Nickeloxyd, NiC_2O_4 . 2.235, 18.5°. 2.218, 19°.
2.228, 19.5°.
- Oxalsaures Cadmiumoxd, CdC_2O_4 . 3.310, 17°. 3.320, 18°.
- Oxalsaures Zinkoxyd, ZnC_2O_4 . 2.582, 17.5°. 2.547, 18.3°.
2.562, 24.5°. H. B. Wilson.
- Oxalsaures Zinnoxyd, SnC_2O_4 . 3.558, 18°. 3.576, 22.5°.
3.584, 23.5°. H. B. Wilson.
- Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 1.653, 18.5°. H. B. Wilson.
- Jodoschwefelsaures Roseokobalt, $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SO}_4)_2\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2.139, 2.149, 20.5°. H. B. Wilson.
- Ameisensaures Cadmium, $\text{CdC}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$. 2.421, 2.428,
2.438, 20°. Howard Breen.
- Ameisensaures Zink, $\text{ZnC}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$. 2.157, 2.158, 21.3°.
Howard Breen.
- Ameisensaures Cadmiumbarium, $(\text{BaCd})\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. 2.724, 19°.
2.742, 20.3°. Howard Breen.
- Zweifach citronensaures Ammoniak, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$. 1.483, 20°.
1.479, 22°. 1.468. 1.486. 22.5°. J. R. Blakemore.
- Dreifach citronensaures Natrium, $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7)$, $11\text{H}_2\text{O}$.
1.857, 23.5°. 1.859, 24°. Blakemore.
- Die folgenden Verbindungen wurden von mir selbst beiläufig
neben anderen Arbeiten, welche noch nicht für die Veröffentlichung
bereit sind, bestimmt.
- Strychnin, 1.359, 18°.
- Strichninchlorplatinat, 1.779, 13.5°.
- Berberinhydrochlorat, 1.397, 19.4°.
- Berberinchlorplatinat, 1.758, 19°.
- Aethylaminchlorplatinat, gut krystallisiert, 2.255, 19°. 2.250, 19.3°.

348. R. Nietzki und Otto N. Witt: Ueber Amidoderivate des Diphenylamins.

(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von dem Einen von uns (R. N.) beobachtete Thatsache,
dass reines Anilinschwarz sich unter dem Einflusse von Reductionsmitteln in Paraphenylendiamin und Diamidodiphenylamin zersetzt¹⁾),
machte eine Vergleichung dieses letzteren mit den direct erhältlichen
Diamidoderivaten des Diphenylamins erwünscht, während das von
dem Anderen (O. N. W.) durch Reduction von Tropaeolin OO, sowie

¹⁾ Diese Berichte XI, 1098.

Phenylamidoazobenzol¹⁾ erhaltene Monamidodiphenylamin mit dem aus Mononitrodiphenylamin erhältlichen Produkt verglichen werden musste. Wir haben uns zur Bearbeitung dieses Gegenstandes ver-einigt und theilen im Nachfolgenden unsere Resultate mit.

Die nötigen Nitroderivate des Diphenylamins haben wir nach dem bereits früher²⁾ mitgetheilten Verfahren bereitet; wir haben indess beobachtet, dass der für die Darstellung und Trennung der beiden isomeren Dinitrokörper angegebene Weg bei der Bereitung grösserer Mengen zweckmässig in folgender Weise vereinfacht wird.

Das in der angegebenen Weise bereitete Gemisch von Alkohol, Eisessig, Anylnitrit und Salpetersäure wird stark gekühlt, ehe man mit dem Eintragen des Diphenylamins beginnt; letzteres wird portionsweise zugesetzt und die Zwischenzeit zwischen zwei Portionen wird so gewählt, dass eine wesentliche Temperaturerhöhung nicht stattfindet. Ist sämmtliches Diphenylamin eingetragen, so überlässt man die Masse während 24 Stunden sich selbst. Die Ausbeute ist unter diesen Umständen die theoretische.

Zur Verseifung dient das bereits früher in einem ähnlichen Falle³⁾ benutzte Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und rauchender Salzsäure, welches schon in der Kälte unter heftiger Reaction die Zersetzung bewirkt. Das Endprodukt, ein Gemisch der beiden Dinitrokörper, ist von glänzend zinnoberrother Farbe. Merkwürdigerweise ist diese bequeme Methode nicht anwendbar für die Bereitung von Mononitrodiphenylamin. Das Nitrosamin dieses Körpers wird von rauchender Salzsäure in theerige Schmieren verwandelt. Es liegt hier wohl ein ähnlicher Fall vor, wie er bei der Behandlung von Nitrosophenol mit Salzsäure von Jäger⁴⁾ beobachtet wurde.

Die Trennung der beiden Isomeren ist schwierig. Sie gelang durch wiederholte Anwendung des folgenden Verfahrens.

Das mit Alkohol gewaschene Rohprodukt wird in soviel heißem Anilin gelöst, dass eine Probe beim raschen Erkalten keine Krystallisation zeigt. Es wird nun ein gleiches Volum Alkohol zugefügt. Beim Erkalten krystallisiert fast nur rothes (Orbo-) Dinitrodiphenylamin, während aus der Mutterlauge durch Abdestilliren des Alkohols und Anilins und Krystallisation aus hochsiedendem Benzin (Toluol und Xylol) das gelbe (Para-) Produkt gewonnen werden kann. Letzteres krystallisiert aus allen Lösungsmitteln, je nach Temperatur und Concentration, in zwei verschiedenen Krystallformen, welche in einander überführbar sind, in den schon beschriebenen glänzenden Prismen und in voluminösen, wolligen, die Flüssigkeit ganz erfüllenden Abscheidungen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 756.

²⁾ O. N. W. l. c.

³⁾ Diese Berichte XII, 260.

⁴⁾ Ebendaselbst VIII, 895.

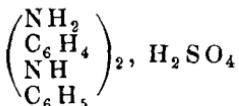
Versuche, die Nitrodiphenylamine mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, schlugen fehl, offenbar weil erstere in Salzsäure unlöslich sind. Leicht gelingt die Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub. Man suspendirt zu diesem Zweck den möglichst fein geriebenen Nitrokörper in der zehnfachen Menge Eisessig und fügt vorsichtig Zinkstaub hinzu, wobei man die ziemlich heftige Reaction jedesmal vorübergehen lässt. Schliesslich erwärmt man bis das anfangs gewöhnlich braune Produkt farblos geworden ist. Man zieht nun die Masse mit Wasser aus, übersättigt mit Alkali und schüttelt mit Aether. Aus den ätherischen Auszügen wird je nach der Natur des Körpers durch Abdestilliren die Base oder durch Ausschütteln mit einer Säure das entsprechende Salz dargestellt.

Monamidodiphenylamin.

Die durch Reduction des Mononitrodiphenylamins erhaltene Base bildet gut krystallisirbare Salze, unter denen sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Zur Darstellung des letzteren, welches als Ausgangsmaterial für die übrigen Verbindungen diente, wurde die ätherische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Das Salz schied sich in Gestalt feiner, silberglänzender Blättchen aus, welche durch Krystallisation aus heißem Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle rein erhalten wurden. Wie die übrigen Salze der Base färbt es sich bei längerem Liegen an der Luft grünlich.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

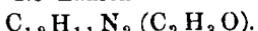


	Berechnet	Gefunden	
C	61.80	61.36	61.67 —
H	5.58	6.23	6.05 —
H_2SO_4	21.03	—	21.11.

Aus dem Sulfat lässt sich eine krystallinische Base vom Schmelzpunkt 61° C . erhalten. Man übersättigt am besten die heiße, wässrige Sulfatlösung mit Ammoniak. Beim Erkalten krystallisiert die Base in feinen, glänzenden Blättchen aus, welche an der Luft eine graue Färbung annehmen.

Durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetyl derivat, welches aus verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen und Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 158° .

Die Analyse ergab die Zahlen für die erwartete Formel



Berechnet	Gefunden	
C 74.33	73.54	74.65
H 6.19	6.54	6.66.

Wie bereits erwähnt, entsteht durch Reduction des Phenylamidoazobenzols und Tropaeolins OO ebenfalls ein Monamidodiphenylamin. Zu seiner Bereitung verfährt man genau so, wie wir es für die Nitrokörper angegeben haben; nur dass man bei Anwendung von Tropaeolin (man benutzt zu diesem Zweck die freie Säure) statt Eisessig verdünnte Essigsäure anwendet.

Die Salze der auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen Base zeigen ein charakteristisches Verhalten unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln. Setzt man zu der Lösung eines dieser Salze Eisenchlorid, so entsteht eine rothe Färbung, welche nach kurzer Zeit in Grün umschlägt. Bei grösserer Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, welcher grosse Aehnlichkeit mit Anilinschwarz zeigt. Er unterscheidet sich von diesem durch seine Eigenschaft, sich mit carminrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, während die Lösung des Anilinschwarz eine blauviolette Farbe zeigt.

Bei weiterer Oxydation geht Amidodiphenylamin in Chinon über, ein Beweis, dass Amid- und Imidgruppe sich in der Parastellung befinden. Es bestätigt dies die Ansicht, dass gefärbte Azokörper die salzbildende Gruppe in Parastellung zur Azogruppe enthalten.

Diamidodiphenylamine.

Das Reductionsprodukt des gelben Dinitrodiphenylamins erwies sich als in allen Stücken identisch mit der Base, welche der Eine von uns durch Reduction des Anilinschwarz erhalten und als Paramidodiphenylamin erkannt hat. Die Identität beider Körper wurde durch sorgfältiges Vergleichen ihrer Eigenschaften festgestellt und wir können daher auf die früher gegebene Beschreibung¹⁾ verweisen. Der Schmelzpunkt wurde jetzt bei 158°, nicht wie früher bei 155° gefunden.

Das zweite, roth gefärbte Dinitrodiphenylamin gab bei der Reduction eine Base, welche bis jetzt nur in Form eines dickflüssigen Oeles erhalten werden konnte.

Die Salze derselben sind leichtlöslich und lassen sich schwierig umkristallisiren. Es gelingt zwar, das Chlorhydrat durch Krystallisation aus concentrirter Salzsäure zu reinigen, es bildeten sich aber bei Berührung mit der Luft rothgefärbte Körper, welche sich schwierig entfernen liessen.

Wir haben daher die Base durch Erwärmten mit Essigsäureanhydrid in ein Acetyl derivat übergeführt, welches sich leicht durch

¹⁾ Diese Berichte XI, 1093.

Umkristallisiren reinigen lies. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in hübschen, meist etwas röthlich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 203° (uncorr.).

Seine Analyse bestätigt die Formel $C_{12}H_{12}N_3(C_2H_3O)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	74.33	74.65
H	6.19	6.66.

Durch Verseifen dieses Acetyl-derivates lässt sich das Chlorhydrat der Base in ganz reinem Zustande darstellen. Am Besten erhitzt man mit concentrirter Salzsäure auf 130—150°. Es zeigt sich hier ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem so gewonnenen Salz und dem durch Reduction des Nitrokörpers direct erhaltenen. Während letzteres sich schon an der Luft, noch viel leichter aber unter dem Einfluss oxydirender Agentien zu einem rothen Farbstoff oxydiert, zeigt das reine Produkt diese Erscheinung nicht. Platinchlorid färbt das rohe Chlorhydrat sofort rot, während sich bei Anwendung des reinen Körpers ein in schönen, gelben Nadeln krystallisirendes Platin-doppelsalz darstellen lässt. Dasselbe ist in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich und lässt sich daher durch Umkristallisiren reinigen.

Die Krystalle enthalten Wasser, welches sie erst gegen 130° unter Verwitterung völlig verlieren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{12}N_3(HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.40	32.25.

Biebrich a. Rh. und London, Juli 1879.

349. Wilhelm Suida: Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Carbazol.

[Der kaiserl. Akademie der Wissenschaft. in Wien vorgelegt am 23. Mai 1879.]
(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schmilzt man reines Carbazol in Portionen von 5—10 g mit der zehn- bis zwölffachen Menge Oxalsäure in einer Porzellanschale auf freiem Feuer rasch zusammen, so färbt sich die Schmelze nach dem Entweichen des Krystallwassers der Oxalsäure intensiv blau und die erkaltete Masse zeigt an mit einem Glasstab geriebenen Stellen lebhaften Kupferglanz.

Zur Reinigung des so erhaltenen blauen Körpers zieht man die Schmelze mit heissem Wasser und Benzol aus, löst den Rückstand in heissem Alkohol, filtrirt und destillirt den Alkohol ab.

Das so gereinigte Produkt besitzt eine intensiv blauviolette Farbe, zeigt beim Reiben, wie schon erwähnt, Kupferglanz und besteht aus mikroskopischen Krystallaggregaten.