

**492. Eug. Bamberger: Ueber Verbindungen aus Phenylsenföl und Säureamiden.**

(Eingegangen am 2. December.)

Ich gebe nachfolgende kurze Notiz, weil ich in nächster Zeit voraussichtlich an der Fortsetzung der begonnenen Untersuchung verhindert sein werde; sobald dieselbe wieder aufgenommen sein wird, soll eine ausführlichere Mittheilung nachfolgen.

Wenn man Phenylsenföl einige Stunden mit Alkohol und Säureamiden am Rückflusskühler kocht [oder auch längere Zeit (1—2 Monat) bei Zimmertemperatur stehen lässt], vereinigen sich beide zu Verbindungen, welche durch ungewöhnlich schöne Krystallformen ausgezeichnet sind. Die Krystalle gehören nach Messungen des Hrn. Arzruni dem triklinen System an.

Versuche, zunächst nur an einzelnen Repräsentanten angestellt, ergaben, dass die Verbindungen nicht die Zusammensetzung der (erwarteten) säureradikalhaltigen Sulfoharnstoffe besitzen, dass sie sich leicht in Alkalien und in Alkohol lösen und sich auf Wasserzusatz aus der Lösung des letzteren krystallinisch ausscheiden. Die Verbindungen schmelzen schon unter Wasser; durch ammoniakalische Silberlösung werden sie auch beim Kochen nicht entschwefelt.

Die bisher zur Anwendung gekommenen Amide sind diejenigen der Ameisensäure, der Essigsäure, der Dichloressigsäure, der Asparaginsäure, der Oxalsäure, der Benzoësäure; ferner Harnstoff, Sulfoharnstoff und Cyanamid.

Berlin, den 2. December 1881.

**493. Siegfried Ruhemann: Derivate des m-Phenylendiamins und o-p-Toluylendiamins.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXIII.)

(Eingegangen am 1. December.)

Von den Triaminen der aromatischen Reihe war bis jetzt mit Sicherheit nur das Triamidobenzol bekannt, welches Salkowski <sup>1)</sup> durch Destillation der Triamidobenzoësäure und ausserdem durch Reduction des  $\alpha$ -Dinitranilins vermittelt Zinn und Salzsäure erhalten hat und dem er die durch folgendes Schema angedeutete Formel zuschreibt: <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 218 und VI, 137.

<sup>2)</sup> Salkowski und Rudolf, diese Berichte X, 1254.

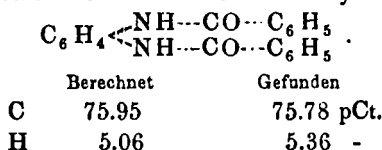


Ein Triamidoxylo! will E. Luhmann <sup>1)</sup> aus dem Trinitroxylo! in Form seines salzsauren Salzes —  $C_8H_7(NH_2)_3, 2HCl$  — dargestellt haben, das er jedoch nicht weiter untersuchte und aus dem er die Base in reinem Zustande nicht abzuscheiden vermochte.

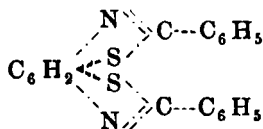
Die von mir ausgehend vom *o-p*-Toluylendiamin angestellten Untersuchungen, welche zu einem Triamidotoluol führten, das ich später beschreiben werde, leiteten mich darauf hin zu versuchen, ob ich auf einem ähnlichen Wege vom *m*-Phenylendiamin nicht gleichfalls zu einem Triamin gelangen würde. Schon Barbaglia <sup>2)</sup> hatte die Reduction des Nitro-*m*-phenylendiamins unternommen, erhielt indess nicht Triamidobenzol und konnte in dem entzintten Product nur Salmiak nachweisen. Wenngleich die Beobachtung des genannten Forschers durch meine Versuche bestätigt wurde, so will ich diese doch mittheilen, da sie zu neuen Verbindungen führten.

#### Dibenzoyl-*m*-phenylendiamin.

Salzsaures Metaphenylendiamin und Benzoylchlorid wirken beim Erwärmen unter heftiger Chlorwasserstoff-Entwicklung aufeinander ein. Das Reactionsproduct ist in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei  $240^\circ$  schmelzen. Die Elementaranalyse führte zur Formel:



Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass ich diese Substanz mit Schwefel geschmolzen habe, in der Hoffnung zu einer geschwefelten Dibenzenylverbindung von der Formel



zu kommen. In der That erhielt ich auf Zusatz von Wasser zu dem Salzsäureauszug der geschmolzenen Masse einen gelben, flockigen, schwefelhaltigen Niederschlag, der indess in so geringer Menge auf-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 144, 274.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1260.

trat und sich so schwer reinigen liess, dass es mir nicht möglich war, die Natur dieses Körpers aufzuklären.

### Nitrodibenzoyl-*m*-phenyldiamin.

Die Dibenzoylverbindung wird behufs Nitrirung in Eisessig gelöst und die kalte Lösung allmählig in rauchende Salpetersäure eingetragen; auf Zusatz von Wasser entsteht ein gelbbrauner Körper, der aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln darstellt, welche bei 222° schmelzen und in Alkohol sich schwer lösen. Ihre Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5$	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \cdots C_6H_5 \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \cdots C_6H_5 \\ \text{NO}_2 \end{array}$	
C	66.48	66.65 pCt.
H	4.16	4.46 -

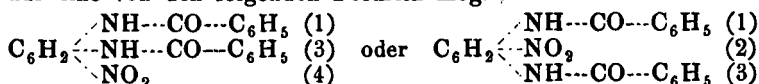
Zinn und Salzsäure entfärben die gelbe essigsäure Lösung der Nitroverbindung beim Kochen; Wasser lässt aus der farblosen Flüssigkeit einen weissen zinnfreien Niederschlag fallen, welcher leicht in Eisessig und Alkohol löslich ist und aus letzterem in weissen Nadeln krystallisirt. Die Substanz erwies sich als das salzsaure Salz einer Anhydrobase, die als Benzoylbenzenyltriamidobenzol zu bezeichnen ist.

	Theorie	Versuch			
für $C_6H_5$	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \cdots C_6H_5 \\ \text{NH} \cdots \text{C} \cdots C_6H_5 \\ \text{N} \cdots \text{HCl} \end{array}$	I	II	III	IV
C	68.67	68.24	68.30	—	— pCt.
H	4.578	4.8	4.85	—	—
N	12.017	—	—	11.992	—
Cl	10.157	—	—	—	10.00 -
O	4.578	—	—	—	—

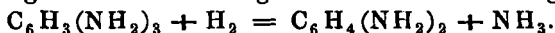
Aus dem salzsauren Salze wurde durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron die Base in Freiheit gesetzt, die sich in Weingeist leicht löst und aus demselben in weissen Blättchen krystallisirt, welche im Haarröhrchen bei 125° zu erweichen beginnen, indess erst bei 214° völlig geschmolzen sind. Die Verbindung enthält, wie die Untersuchung lehrte, ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° nur zum Theil fortgeht, wie zwei Analysen ergaben, die fast übereinstimmende Resultate lieferten. Die Analyse der lufttrockenen Base ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5$	$\begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \cdots C_6H_5 \\ \text{NH} \cdots \text{C} \cdots C_6H_5 \\ \text{N} \end{array}$	
C	72.50	72.257 pCt.
H	5.14	5.86 -

Aus der Bildung dieses Körpers geht hervor, dass die Nitrogruppe in dem Nitrodibenzoyl-*m*-phenylendiamin zu einer Seitenkette in benachbarter Stellung sich befinden muss; es ist daher für dasselbe nur eine von den folgenden Formeln möglich:



Eine analoge Constitution kommt daher auch dem durch Abspaltung der Benzoylgruppen vermittelt alkoholischen Kalis aus demselben entstehenden Nitrophenylendiamin zu, welches bereits Barbaglia aus der Nitrodiacetverbindung gewonnen hatte. Die Reduktion des Nitrophenylendiamins und die weitere Behandlung des reducirten Productes (wie bei dem Nitrotoluylendiamin) lieferte jedoch nicht Triamidobenzol, die Substanz entwickelte vielmehr auf Zusatz von Kalilauge Ammoniak, woraus hervorgeht, dass mit der Reduction zugleich eine Spaltung des Moleküls erfolgt im Sinne der Gleichung:



Dieselbe Erscheinung beobachtete Hr. Prof. Hofmann, als er  $\alpha$ -Dinitranilin der Einwirkung des Eisens und der Essigsäure preisgab <sup>1)</sup>.

Es lag nun die Frage nahe, welches Diamidobenzol in dem oben erwähnten Falle auftritt; die vollständige Beantwortung derselben war mir wegen der geringen Menge Material, die mir zu Gebote stand, nicht möglich, allein der Umstand, dass die Substanz durch salpetersaures Diazobenzol nicht in Chrysoïdin umgewandelt wird, spricht dafür, dass die Metaverbindung nicht vorlag.

Bevor ich zur Besprechung der Derivate des *o-p*-Toluylendiamins übergehe, will ich noch einige Versuche erwähnen, die ich ausgehend vom Metaphenylendiamin anstellte.

### $\beta$ -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin.

Wie sich aus Ammoniak und  $\beta$ -Naphtol bei höherer Temperatur  $\beta$ -Naphtylamin bildet <sup>2)</sup>, so wirkt auch, wie ich gefunden habe, das  $\beta$ -Naphtol auf *m*-Phenylendiamin in der Weise ein, dass unter Abspaltung von Wasser ein Körper von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \nearrow \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$  entsteht. Behufs Darstellung dieser Substanz wurde das *m*-Phenyl-

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1868, 423. Anm. Wie vorher erwähnt, erhielt Salkowski durch Reduction des  $\alpha$ -Dinitranilins mittelst Zinn und Salzsäure Triamidobenzol, in welchem nach seinen Untersuchungen die Amidgruppen in gegenseitig benachbarter Stellung sich befinden, es ist daher nicht ersichtlich, wie eine Spaltung in Paraphenylendiamin und Ammoniak erfolgen soll.

<sup>2)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik. Patent-Anmeld. 7107. K. Oehler, Offenbach. Patent-Anmeld. 14978.

diamin, welches ich aus seinem salzsauren Salz durch Destillation mit Kalk abschied, mit  $\beta$ -Naphtol im zugeschmolzenen Rohr auf circa 200° 5—6 Stunden erhitzt. Die intact gebliebenen Substanzen wurden mit Natronlauge und alsdann mit verdünnter Salzsäure entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet violett gefärbte verfilzte Nadeln, schmilzt bei 126° und löst sich ausser in Weingeist in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
C	86.66	86.487 pCt.
H	5.56	6.23 -

### Chrysoïdinsulfosäure.

Durch Erhitzen des salzsauren Metaphenylendiamins mit rauchender Schwefelsäure auf 170°, Neutralisation mit Witherit, Eindampfen des Filtrats vom schwefelsauren Baryum und Zusatz von Alkohol erhielt ich das Baryumsalz der Metaphenylendiaminsulfosäure in langen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Nadeln, welche bereits Post und Hardtung<sup>1)</sup> dargestellt hatten. Das Kaliumsalz dieser Säure bildet ähnliche Krystalle; es diente mir zur Darstellung einer Chrysoïdinsulfosäure. Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit der nöthigen Menge Kaliumnitrit, Anilinnitrat und etwas Säure versetzt, es entstand alsbald ein rother Farbstoff in glänzenden Flittern. Die Elementaranalyse führte zur Formel:

		$\begin{array}{c} \text{HSO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \equiv \text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{N} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$
	Berechnet	Gefunden
C	49.315	49.4 pCt.
H	4.109	4.37 -

Diese Substanz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche unter dem Mikroskop violetten Reflex zeigen. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe, ihr Baryumsalz stellt gelbrothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln dar; das Natriumsalz krystallisirt in goldglänzenden Nadeln und ist gleichfalls in Wasser löslich.

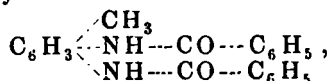
Wie aus der Bildungsweise dieses Farbstoffes hervorgeht, befindet sich die  $\text{HSO}_3$ -Gruppe in dem zum Phenylendiamin gehörigen Benzolkern, was noch durch sein Verhalten gegen reducirende Mittel bestätigt wurde. Das entzinnte Reductionsproduct wurde nämlich mit Kali versetzt und der Destillation unterworfen, in dem Destillate fanden sich reichliche Mengen Anilin, das durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen wurde.

Eine isomere Verbindung hat Witt <sup>1)</sup> direct aus dem Chrysoëidin dargestellt und gezeigt, dass in ihr die Sulfogruppe in dem Benzolkern des Anilins enthalten ist. Beide Säuren zeigen ein ähnliches Verhalten und scheinen sich nur in der Farbe und Löslichkeit ihrer Salze zu unterscheiden.

#### Derivate des *o-p*-Toluylendiamins.

Ausgehend von dem bei 99° schmelzenden *o-p*-Toluylendiamin stellte ich analoge Versuche an, wie vom Metaphenyldiamin und gelangte hier zum Triamidotoluol.

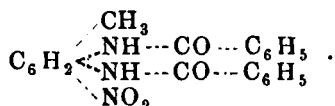
Durch Erwärmen des Diamidotoluols mit Benzoylchlorid erhielt ich das Dibenzoyltoluylendiamin von der Formel:



welches sich in Alkohol schwer, leichter in Eisessig löst und aus letzterem in weissen, bei 224° schmelzenden Täfelchen krystallisirt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	76.364	76.68	76.40 pCt.
H	5.484	5.48	5.97 -

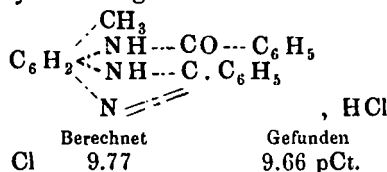
Diese Verbindung wurde in gleicher Weise nitrit, wie die entsprechende des *m*-Phenyldiamins und lieferte aus Eisessig umkrystallisirt einen in citronengelben Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 245° schmilzt und die Zusammensetzung



	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	67.19	66.93	66.89 pCt.
H	4.53	5.41	4.85 -

Das nitrite Product zeigt gegen reducirende Agentien dasselbe Verhalten, wie dasjenige des Diamidobenzols. Auf Zusatz von Wasser zu der reducirten essigsauren Lösung fällt ein weisser Körper, welcher aus Salzsäure umkrystallisirt wurde.

Eine Chloranalyse bestätigte die Formel:



<sup>1)</sup> Witt, diese Berichte X, 664.

Das aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron abgeschiedene Benzoylbenzenyltriamidotoluol stellt aus Alkohol umkrystallisirt weisse Nadeln dar, welche im Haarröhrchen bei 195° erweichen, bei 218° indess erst völlig geschmolzen sind. Die Base krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, welches zum Theil schon beim Trocknen an der Luft fortgeht, weshalb der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden wurde.

	Theorie	Versuch
für $C_{21}H_{17}N_3O + H_2O$		
C	73.043	73.726 pCt.
H	5.508	5.8 -

Durch Kochen von Nitrodibenzoyltoluyldiamin mit alkoholischem Kali entsteht das Nitrotoluyldiamin  $C_6H_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{NH}_2)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array}$  (Schmelzpunkt 154°), welches bereits Tiemann aus der Nitrodiacetverbindung erhalten hatte<sup>1)</sup>.

#### Triamidotoluol.

Behufs Reduction des Nitrotoluyldiamines wurde dasselbe in ein warmes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, die von freier Säure möglichst befreite Lösung mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde zur Vermeidung der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre concentrirt; beim Einleiten von Salzsäuregas fiel alsdann ein weisser krystallinischer Niederschlag, dessen Elementaranalysen zur Formel  $C_6H_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{NH}_2)_3 \end{array}, 3\text{HCl}$  führten:

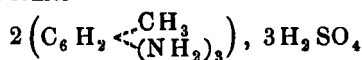
	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	34.078	34.86	34.36	—	— pCt.
H	5.68	6.23	5.82	—	—
N	17.038	—	—	17.042	—
Cl	43.204	—	—	—	43.073 -

Das Chlor lässt sich in diesem Salze nicht durch Fälen mit Silbernitrat bestimmen, weil die Base sehr zur Oxydation geneigt ist und in Folge dessen sich zu dem Chlorsilber metallisches Silber beimegt. In trockener Luft ist das Salz ziemlich beständig, in feuchter färbt es sich bald roth, mit Platinchlorid giebt es kein Doppelsalz, sondern es entsteht unter Rothfärbung der Lösung ein brauner schleimiger Niederschlag; Silberlösung wird schon in der Kälte durch eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 219.

Lösung des salzsauren Salzes reducirt; Kaliumnitrit führt das salzsaure Triamidotoluol unter Gasentwicklung in einen braunen Farbstoff über.

Beim Erwärmen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blaue Farbe an, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet; beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Triamidotoluol krystallinisch ab. Eine Schwefelbestimmung ergab, dass es nach der Formel



zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
S	16.901	17.27 pCt.

Das Triamidotoluol ist folglich eine dreisäurige Base und unterscheidet sich daher in dieser Beziehung vom Triamidobenzol, das zweisäurig ist. Die Abscheidung des Triamins in reinem Zustande scheiterte an seiner leichten Zersetzlichkeit: ich destillirte das trockene salzsaure Salz mit Kalk und erhielt ein braunes krystallinisches Product, das jedoch nach kurzer Zeit verharzte.

In Folge der Bildung der Anhydrobase aus der Nitrodibenzoylverbindung des Toluylendiamins muss dem Triamidotoluol eine von den folgenden Formeln zukommen:



### Monobromtoluylendiamin.


Zum Zweck der Darstellung des Monobromtoluylendiamins liess ich auf die essigsaure Lösung des Dibenzoyltoluylendiamins Brom einwirken und fällte das Reactionsproduct mit Wasser. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Verbindung weisse, bei 214° schmelzende Nadeln dar, die in Essigsäure und Schwefelkohlenstoff sich lösen. Die Analyse ergab, dass das Monobromdibenzoyltoluylendiamin vorliegt:

Berechnet für		I.	Gefunden	II.
$\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{array}$				
C	61.613	61.457	—	pCt.
H	4.187	4.296	—	-
Br	19.559	—	19.286	-

Die Abspaltung der Benzoylgruppen gelingt weit schwieriger, als aus der Nitrodibenzoylverbindung. Beim Kochen mit alkoholischem Kali am aufsteigenden Kühler während einiger Stunden fand kaum



eine Zersetzung statt; dieselbe trat aber ein, als ich die Verbindung mit alkoholischem Kali 4—5 Stunden bei 100° digerirte. Der Röhreninhalt stellt einen Krystallbrei dar, der durch wenig Wasser sich auflöst. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abgedampft und das Product mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren bleibt eine gelbbraune Masse zurück, welche in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich ist und aus letzterem in schwach gefärbten Blättchen krystallisirt, die bei 104° schmelzen. Die Analyse ergab, dass das Monobromtoluylendiamin vorliegt:

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4$ 		Gefunden	
Br	39.8		39.56 pCt.
N	13.93		13.86 -

Das Monobromtoluylendiamin ist eine ausgesprochene Base, es ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Es sei noch erwähnt, dass Koch <sup>1)</sup> diese gebromte Base ausgehend von der Bromdiacetverbindung darzustellen versuchte. Er erhielt indess beim Behandeln der betreffenden Substanz mit Alkali zunächst Brommonacetoluylendiamin und bei weiterer Einwirkung das durch diese Substanz verunreinigte Bromtoluylendiamin. Tie-  
mann <sup>2)</sup> wiederholte diesen Versuch und fand, dass bei längerem Kochen das Monobromdiacetoluylendiamins eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Base entsteht, die er aber nicht weiter untersuchte.

#### 494. Th. Weyl und A. Goth: Ueber die Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Phloroglucin in alkalischer Lösung.

##### II. Mittheilung. <sup>3)</sup>

[Aus dem physiologischen Institut zu Erlangen.]

(Eingegangen am 24. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der eine von uns hat früher <sup>3)</sup> in Gemeinschaft mit X. Zeitler nachgewiesen, dass die Menge von bewegtem Sauerstoff, welcher unter gewissen Verhältnissen von einer bestimmten Menge Pyrogallol in Kalilauge aus einem gemessenen Luftquantum gebunden („absorbirt“) wird, von der Alkaleszenz der Lösung abhängig ist, so zwar dass 0.25 Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge von 1.050 spec. Gew. fast allen durch-

<sup>1)</sup> Compt. rend, 68, 1868.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 217.

<sup>3)</sup> I. Mittheilung vergl. Ann. Chem. Pharm. 205, 255 (1880).