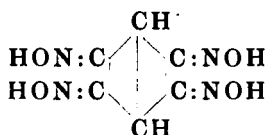
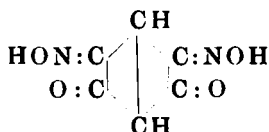


stoffatom gebunden. Man wird daher in den Tetroximen eine ähnliche Bindung der vier Isonitrosogruppen annehmen müssen. Dann ist die Formel des Dichinoyltetroxims in folgender Weise zu schreiben:



Das Dinitrosoresorcin besitzt die durch folgende Formel ausgedrückte Constitution:



Die Analogie, die zwischen diesen Dichinoylderivaten und den Derivaten eines Orthodiketons herrscht, steht nicht vereinzelt da. Vor Kurzem erst hat Nietzki¹⁾ hervorgehoben, dass die Rhodizonsäure, Dioxydichinoyl, sich den Orthodiketonen ähnlich verhält.

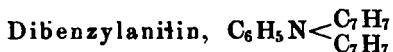
Wir gedenken zunächst auch das Trinitrosophloroglucin in den Bereich unserer Untersuchung zu ziehen, sowie auch die Mononitrosoverbindungen von Orcin und Resorcin zu studiren.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

343. C. Matzudaira: Ueber das Dibenzylanilin und seine Derivate.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Dibenzylanilin und seine Derivate sind bis jetzt noch sehr wenig gekannt und hat mich dies veranlasst das Verhalten dieses Körpers einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Ich bin jetzt im Stande hierüber die folgende vorläufige Mitteilung zu machen.



Das Dibenzylanilin bildet farblose nadelförmige Krystalle, vom Schmelzpunkt 67°. Es ist in Aether und Benzol, auch in heissem Alkohol und Eisessig sehr löslich; dagegen in kaltem Alkohol und

¹⁾ Diese Berichte XX, 327.

Eisessig wenig und in Wasser gar nicht löslich. Mithin dient besonders Alkohol als ein vorzügliches Lösungsmittel zu seiner Krystallisation. Es siedet über 300° und zwar unter theilweiser Zersetzung.

Es stellt sich als eine schwache Base dar. Seine Salze werden alle von Wasser zersetzt, wobei die Base und die betreffende Säure regenerirt werden.

Ich stellte mir das Dibenzylanilin in folgender Weise dar. Man nimmt 150 Theile Benzylchlorid und 54 Theile Anilin und mischt diese mit 30 Theilen Natronhydrat. Die Mischung wurde auf's Dampfbad gesetzt, und unter zeitweiligem Schütteln ungefähr 3 Wochen lang erwärmt. Hin und wieder nimmt man eine Probe heraus und prüft mit überschüssiger Salzsäure und Natriumnitrit, bis die grüne Färbung von Nitrosodibenzylamin, welches von Aether ausgezogen werden kann, ganz verschwindet.

Nun lässt man die Mischung erkalten und presst den so erhaltenen Kuchen ab; er wird dann mit Wasserdampf behandelt, um noch zurückbleibendes Benzylchlorid auszutreiben, und endlich zwei- oder dreimal mit warmem Wasser gewaschen. Die braune Masse wird dann in heissem Alkohol gelöst und das Dibenzylanilin wird daraus durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten. Die Verbrennung ergab ein mit der Zusammensetzung $C_6H_5N(C_7H_7)_2$ übereinstimmendes Resultat:

	Ber. für $C_{20}H_{19}N$	Gefunden
Kohlenstoff	87.91	87.72 pCt.
Wasserstoff	6.96	7.04 „
Stickstoff	5.13	5.27 „

N.B. Später erhielt ich durch Prof. Lunge als Ausgangsmaterial Dibenzylanilin aus der Farbenfabrik vormals Fr. Bayer und Co. in Elberfeld, und nehme diese Gelegenheit, diesen Herren meinen besten Dank für die Freundlichkeit, mit welcher sie mir die Weiterführung meiner Versuche in grösserem Maassstabe ermöglichten, auszudrücken.

Das Salzsäuresalz bildet aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt glänzende prismatische Krystalle, deren Zusammensetzung der Formeln $C_6H_5N(C_7H_7)_2HCl + H_2O$ entspricht:

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5.49	5.32 pCt.
Chlor	10.84	10.75 „

Dieses Salz verliert sein Krystallwasser bei 100° oder sogar bei längerem Aufbewahren im Exsiccator, wobei dasselbe in eine weisse amorphe Masse übergeht. Wie schon erwähnt, wird es zersetzt, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, unter Bildung von freier Base und Säure.

Wenn man das Salzsäuredibenzylanilin mit alkoholischem Platinchlorid behandelt, so entsteht eine Doppelverbindung, welche sich aus Alkohol als dünne orangefarbene Schuppen ausscheidet. Der Formel $\text{PtCl}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{HCl}$ nach verlangt sie 20.38 pCt Platin; die Analyse ergab davon 20.25 pCt.

Das Dibenzylanilin bildet auch mit Pikrinsäure eine Doppelverbindung. Zur Darstellung derselben wendet man etwas mehr Pikrinsäure an, als das moleculare Verhältniss verlangt. Die beiden Substanzen werden in alkoholischen Lösungen zusammengebracht, worauf die Doppelverbindung in langen, gelben Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, gut abgesaugt und auf einer Thonplatte getrocknet. Wenn man diese Verbindung zu lange wäscht, so fängt sie an, schon einen Theil ihres Pikrinsäuregehaltes zu verlieren. Die Stickstoffbestimmung liefert ein Resultat, welches der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	11.15	11.45 pCt.

Sie schmilzt bei 131—132° unter Zersetzung.

Nitrodibenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$

Salpetersäure wirkt auf die Base sehr heftig ein, man fügt daher ein Verdünnungsmittel hinzu, wozu sich Eisessig am besten eignet.

Man setzt zu Dibenzylanilin die 25—30fache Menge Eisessig und lässt unter Abkühlung nach und nach in kleinen Quantitäten die theoretische Menge rauchender Salpetersäure einfließen. Einige Zeit nach Zusatz sämtlicher Säure krystallisiren grünlich gelbe, aber noch unreine Nadeln heraus. Es ist nicht räthlich, ihre Abscheidung durch Wasserzusatz zu befördern, weil dann zugleich immer grünliche harzige Nebenproducte mitgefällt werden, welche nachher die Reinigung erschweren.

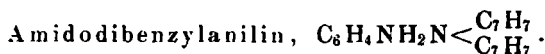
Die Krystalle werden dann abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gründlich gewaschen, worin das Nitrodibenzylanilin nur sehr wenig löslich ist, und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein erhalten. Die so gewonnene Substanz stellt ein Mononitrodibenzylanilin dar.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
Kohlenstoff	75.46	75.24 pCt.
Wasserstoff	5.66	5.84 „
Stickstoff	8.80	8.70 „

Das Mononitrodibenzylanilin bildet gelbe Nadeln, welche bei 130° schmelzen. Es löst sich wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol

und Eisessig, sehr gut in Aether und Benzol. Es zeigt sich nicht mehr als Basis, d. h. es ist weder im Stande, einfache Salze noch eine Platindoppelverbindung zu bilden.

Beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge tritt keine Aenderung ein. Anfangs glaubte ich den Körper durch Kochen mit dem letzteren Reagens in Dibenzylamin und Nitrophenol zerlegen und dadurch seine Constitution erschliessen zu können, aber da keine Reaction erfolgte, so habe ich die Constitution erst durch Reduction zu dem entsprechenden Amidokörper und dann weitere Spaltung des letzteren constatiren können, was sich beides ziemlich leicht ausführen lässt.



Wenn man den Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure behandelt, so geht die Einwirkung sehr langsam vor sich. Man muss also schon von Anfang an mässig erwärmen, etwa bis auf 40–50°, und gut schütteln, bis Alles reducirt ist und dadurch die gelbe Farbe in die graue übergeht. Die ganze Masse wird dann in kaltes Wasser eingegossen, wobei das Salzsäuresalz des Amidodibenzylanilins, nicht sein Zinndoppelsalz, sich als glänzende, farblose Schuppen ausscheidet. Indessen färbt dasselbe sich schon an der Luft schwach roth. Beim Eindampfen geht die Oxydation so weit vor sich, dass man auf diesem Wege die Substanz aus der wässerigen Lösung nicht erhalten kann; daher kann man den Verlust des in Wasser gelöst bleibenden Theils nicht gut vermeiden. Destilliren im Vacuum wurde auch probirt, aber ohne Erfolg, denn das Amidodibenzylanilin zersetzt sich beim Erhitzen mit ziemlich concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Benzylchlorid.

Die auf obigem Wege gewonnenen schuppenartigen Krystalle werden mit Soda behandelt, die dadurch abgeschiedene Base wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhalten. Die Verbrennung lieferte mit der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ stimmende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
Kohlenstoff	83.33	82.94 pCt.
Wasserstoff	6.94	7.15 »
Stickstoff	9.72	9.50 »

Die Basis bildet glänzende, farblose Nadeln, welche an der Luft bald braun werden. Sie ist in kaltem Alkohol wenig löslich, sehr gut aber in heissem, auch in Aether. Sie löst sich auch in verdünnter Salzsäure, aber nicht reichlich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 89–90°.

Durch schwache Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, und zwar schon in der Kälte, wird sie intensiv und prächtig roth gefärbt. Die

in Benzol und Wiederausscheidung, bis ein constanter Schmelzpunkt erreicht wird, nämlich 130°.

	Ber. für $C_{27}H_{26}N_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	82.23	81.93 pCt.
Wasserstoff	6.60	7.15 »
Stickstoff	7.10	7.05 »

Dieser Körper ist also eine Doppelverbindung von Benzaldehyd und Amidodibenzylanilin von der Formel:



welche als dem Aldehydammoniak ganz analog constituirt ausgesehen werden kann. Diesem entspricht ferner die Thatsache, dass dieser Körper eine ganz lose Verbindung darstellt; in Gegenwart von verdünnter Salzsäure zersetzt er sich nämlich, analog dem Aldehydammoniak, sofort in Benzaldehyd und Amidodibenzylanilin.

Nitrosodibenzylanilin, $C_6H_4NON(C_7H_7)_2$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 50 Theile Dibenzylanilin mit 45 Theilen concentrirter Salzsäure gemischt und die Mischung in salzsäurehaltigem Alkohol (1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Alkohol) gelöst. Die Lösung wurde stark abgekühlt und dann 50 Theile Amylnitrit sehr langsam unter gutem Schütteln eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde der Inhalt in überschüssiges, kaltes Wasser eingegossen und mit Sodä versetzt, bis zur schwach alkalischen Reaction. Dabei scheidet sich eine stahlblaue harzige Masse ab, welche mit Alkohol gewaschen und dann aus Schwefelkohlenstoff mehrmal umkrystallisirt wird.

Die Ausbeute ist sehr schlecht, wegen der spärlichen Löslichkeit des salzsauren Dibenzylanilins in Alkohol, und auch der Nebenbildung des harzigen Körpers, welcher stets entsteht und mit Schwierigkeit ganz entfernt werden kann; daher ist es mir noch nicht gelungen, eine grössere Menge der reinen Substanz darzustellen.

Die so erhaltene Substanz gab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

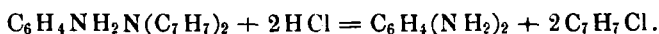
	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	79.47	79.34 pCt.
Wasserstoff	5.96	6.43 »
Stickstoff	9.27	9.05 »

Sie bildet in ganz reinem Zustande dünne Plättchen, welche im reflectirten Licht stahlblau, im durchfallenden Licht, ebenfalls im Zustande von kleinen Krystallen, grün sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 91—92°. Im Alkohol löst sie sich nicht sehr stark, hingegen in

Färbung verschwindet allmählich, schneller beim Erwärmen, und geht in dunkelgelb über. Wenn man sie in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid behandelt, so fällt ein blauer Niederschlag, welcher in Wasser ganz unlöslich ist.

Platinchlorid wirkt auf die Basis in ähnlicher Weise ein, und der Versuch, eine Doppelverbindung herzustellen, blieb erfolglos.

Wenn man das Amidodibenzylanilin mit Salzsäure erwärmt, so spaltet es sich in Benzylchlorid und Diamidobenzol nach der folgenden Gleichung:



Diese Abspaltung dient zum Beweis seiner Constitution.

Um die vollständige Spaltung hervorzubringen, wurde die Substanz mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr auf 170—175° erhitzt. Die so entstandene dunkle Masse wurde mit Wasser versetzt und dann mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liefert nach der Eindampfung eine dunkle, in Alkohol lösliche Flüssigkeit, welche nach der Reinigung sich als Benzylchlorid erwies. Die hinterbliebene wässrige Lösung wurde dann mit Natron schwach alkalisch gemacht und nach mässiger Eindampfung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde wieder verdunstet, wobei eine dunkel gefärbte Masse hinterblieb.

Diese löst sich in schwach angesäuertem Wasser, und durch Schwefelsäure entsteht in concentrirter Lösung ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich durch seinen Säuregehalt als das Schwefelsäuresalz des Diamidobenzols erweisen lässt.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	47.52	47.18 pCt.

Die dunkle Masse sublimirt zu weissen schönen Blättchen, welche bei 139° schmelzen. Durch Eisenchlorid oder Braunstein und verdünnte Schwefelsäure entwickelt sich daraus Chinon.

Mithin ist das so erhaltene Diamidobenzol die Paraverbindung, welche, wie bekannt, bei 140° schmilzt und leicht in Chinon übergeführt werden kann. Die Ueberführung des Nitrokörpers zuerst in einen Amidokörper, dann weiter in Paraphenyldiamin beweist, dass die beiden ersten Körper, das Nitro- und Amidodibenzylanilin, ebenfalls der Parareihe angehören müssen.

Das Amidodibenzylanilin verbindet sich direct mit Benzaldehyd, und zwar schon in der Kälte, unter Wärmeentwicklung. Es entsteht dadurch eine gelbe Masse, welche in Alkohol nicht, in Aether spärlich löslich ist. In heissem Benzol löst dieser Körper sich leicht und daraus scheidet sich eine gelbe fein krystallinische Masse aus, die fast amorph aussieht. Die Reinigung derselben geschieht durch Auflösen.

Aether und Schwefelkohlenstoff. Besonders aus dem letzteren kann man den Nitrosokörper ganz rein auskrystallisiren lassen.

In Salzsäure löst sich dieser Körper sehr wenig. Wenn man ihn mit Zinn und Salzsäure behandelt, so geht die Reaction schon in der Kälte energisch vor sich, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und das Endproduct ist Amidodibenzylanilin, welches in jeder Beziehung mit demjenigen welches durch Reduction des Nitrodibenzylanilins erhalten wurde, übereinstimmt. Dadurch ist es bewiesen, dass das Nitrosodibenzylanilin auch der Parareihe angehört.

Ich setze meine Versuche weiter fort und hoffe bald darüber weiteres berichten zu können.

Zürich. Techn.-chem. Laboratorium des Hrn. Prof. Lunge.

344. W. Bott und D. S. Macnair: Berichtigung.

Auf Wunsch des Hrn. Professor Dr. V. Meyer in Göttingen theilen wir mit, dass unsere Arbeit über Dampfdichtebestimmung (Diese Berichte XX, 916), welche irrthümlich aus seinem Laboratorium datirt ist, nicht in demselben ausgeführt wurde. Der Eine von uns (W. Bott) war zur Zeit der Einsendung der Abhandlung im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Meyer mit einer anderen, noch nicht publicirten Arbeit beschäftigt, was zu dem erwähnten Versehen Anlass gab.

Owens College, Manchester.

345. R. Nietzki: Ueber die Bildung der Krokonsäure aus Benzolderivaten.

(Eingegangen am 26. Mai.)

Im letzten Hefte dieser Berichte machten die HH. Th. Zincke und C. Fröhlich¹⁾ Mittheilung über eine interessante Umwandlung, welche das Dichlor- β -naphtochinon unter dem Einfluss von Alkalien erleidet.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1265.