

291. C. Haeussermann und Eugen Bauer: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Wie wir vor einiger Zeit nachgewiesen haben¹⁾, wirkt salpetrige Säure auf in Eisessig gelöstes Triphenylamin, sowie auf Diphenyl-*o*-toluidin vorzugsweise nitrend, und es entstehen neben Mononitroderivaten andere Producte nur in untergeordneten Mengen.

Um auch das Verhalten rein aromatischer tertiärer Diamine gegen salpetrige Säure kennen zu lernen, haben wir zunächst versucht, durch Wechselwirkung zwischen Dichlorbenzolen und Diphenylamin-kalium zu Tetraphenylphenylendiaminen zu gelangen; wir berichten im Nachstehenden über die dabei gemachten Beobachtungen, sowie über die Producte, welche wir aus einigen der so gewonnenen Amine zu erhalten vermochten.

Tetraphenylphenylendiamine aus *p*-Dichlorbenzol.

8 Theile Kalium wurden allmählich in 120 Theile Diphenylamin, welches in einer Wasserstoffatmosphäre auf ca. 200° erhitzt war, eingetragen und durch Steigern der Temperatur auf 240—245° in Lösung gebracht. Dann wurden 15 Theile *p*-Dichlorbenzol, welches zuvor in dem gleichen Gewicht geschmolzenen Diphenylamins gelöst war, unter Umschütteln zugegeben, worauf das Ganze noch ca. 2 Stunden lang zwischen 240—250° digerirt wurde²⁾.

Die Abscheidung der nicht in Reaction getretenen Partie des Dichlorbenzols, sowie der Hälfte des überschüssigen Diphenylamins erfolgte in der beim Diphenyl-*o*-toluidin angegebenen Weise durch Aufnehmen der Schmelze in Aether, Verdunsten des Filtrats und theilweises Abdestilliren des Rückstandes im Vacuum.

Die im Kolben hinterbliebene Masse wurde dann mit viel warmem Petrolbenzin behandelt, worin sie sich nur theilweise löste. Nach Beseitigung des Unlöslichen wurde aus der klaren Lösung der Rest des Diphenylamins mittels gasförmiger Salzsäure entfernt und dann das Lösungsmittel abdestillirt, wobei eine gelblich gefärbte Masse hinterblieb, aus welcher zwei isomere Tetraphenylphenylendiamine isolirt werden konnten. Dieselben werden bis auf Weiteres als α und β bezeichnet.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2987.

²⁾ Die Temperaturangaben beziehen sich auf das Thermometer des Metallbades, in welchem sich das Reactionsgefäß befand.

α -Tetraphenylphenylendiamin. Uebergiesst man die Masse mit der 2–3-fachen Menge Aceton, so löst sich ein Theil auf, während ein sandiges Pulver hinterbleibt, welches, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aceton gereinigt, dünne, farblose und glänzende Täfelchen liefert, deren Schmelzpunkt bei 199–200° liegt.

0.315 g Sbst.: 1.006 g CO₂, 0.164 g H₂O.

0.2157 g Sbst.: 13 ccm N (10.5°, 748 mm).

C₃₀H₂₄N₂. Ber. C 87.3, H 5.9, N 6.8.

Gef. » 87.11, » 5.84, » 7.1.

Die α -Verbindung löst sich leicht in Benzol, schwer in Aether, Alkohol, Petrolbenzin, Eisessig und Aceton. (1 Theil Substanz erfordert ca. 90 Theile kochendes Aceton und ca. 500 Theile Aceton von 15° zur Lösung.)

Uebergiesst man den Körper mit der ca. 10-fachen Menge Eisessig und giebt dann allmählich überschüssiges, in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit zu, so nimmt die Flüssigkeit zunächst eine dunkelgrüne und dann eine braunrothe Farbe an. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich dunkelrothe Krystalle ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton und dann aus Eisessig in Form ziegelrother Nadeln vom Schmelzpunkt 167–168° erhalten werden.

0.2173 g Sbst.: 18.4 ccm N (18°, 738 mm).

0.1806 g Sbst.: 14.8 ccm N (14°, 739 mm).

C₃₀H₂₃N₃O₂. Ber. N 9.21.

Gef. » 9.49, 9.36.

Dieser Körper, dessen Stickstoffgehalt demjenigen eines einfach nitrirten Tetraphenylphenylendiamins entspricht, löst sich schwer in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in kochendem Aceton und Eisessig.

β -Tetraphenylphenylendiamin. Aus der von dem α -Diamin abfiltrirten Acetonlösung scheidet sich nach mehrstündigem Stehen, event. nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine gelbliche Masse ab, welche durch Abpressen von dem anhängenden Oel befreit und dann durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Aceton und Methylalkohol gereinigt wird.

Man erhält so ein weisses, lockeres Pulver, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht und bei 127–129° schmilzt.

0.2765 g Sbst.: 0.885 g CO₂, 0.1385 g H₂O.

0.3493 g Sbst.: 21.2 ccm N (14.5°, 750 mm).

C₃₀H₂₄N₂. Ber. C 87.3, H 5.9, N 6.8.

Gef. » 87.3, » 5.6, » 7.02.

Die β -Verbindung löst sich ausser in Aceton und Aether auch sehr leicht in Benzol und Petrolbenzin, etwas weniger leicht in Eisessig und schwer in Aethyl- und in Methyl-Alkohol. (1 Theil Substanz erfordert ca. 300 Theile Methylalkohol von 20° zur Lösung.)

Löst man den Körper in wenig heissem Eisessig und setzt nach dem Erkalten überschüssiges Nitrit zu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbbraunes Pulver ab, ohne dass hierbei, wie bei dem Isomeren, die dunkelgrüne Farbe der Flüssigkeit einer andern Platz macht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des abgeschiedenen Productes aus Eisessig resultiren bräunlich-gelbe glänzende Prismen, welche bei 185—186° schmelzen.

0.1906 g Stbst.: 16.0 ccm N (18.5°, 731 mm).

0.1065 g Stbst.: 9.0 ccm N (18°, 731 mm).

$C_{30}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.3, 9.38.

Die Nitroverbindung des β -Tetraphenylphenylendiamins löst sich sehr leicht in Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Die Entstehung zweier isomerer Tetraphenylphenylendiamine aus *p*-Dichlorbenzol steht unseres Erachtens mit der bereits von Istrati¹⁾ beobachteten theilweisen Umlagerung dieses Körpers in *m*-Dichlorbenzol bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Metallverbindungen im Zusammenhang. Die Frage, welche Constitution die α - und die β -Verbindung besitzt, müssen wir offen lassen, da eine diesbezügliche Untersuchung zu keinem positiven Ergebniss führte. Beide Isomere bilden sich unter den angegebenen Bedingungen in ungefähr gleichen Mengen; die Ausbeute beträgt jedoch insgesamt nur wenige Procente der berechneten, da die Reaction zwischen Dichlorbenzol und Diphenylaminkalium der Hauptsache nach in anderem Sinn verläuft und insbesondene reichliche Mengen von harzigen Producten entstehen.

Die beschriebenen Mononitroderivate enthalten die Nitrogruppe vermuthlich im Phenylenrest; diese Vermuthung findet eine Stütze in dem Umstand, dass sich ihr Pulver in nitroser Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe löst, während solche Diphenylaminabkömmlinge, in welchen die Nitrogruppe in den Phenylrest eingetreten ist, diese Eigenschaft, soweit unsere Beobachtungen reichen, nicht besitzen.

Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin.

Ersetzt man bei der oben beschriebenen Arbeitsweise das *p*-Dichlorbenzol durch *o*-Dichlorbenzol²⁾, so hinterbleibt schliesslich nach

¹⁾ Bull. Soc. Chim. de Paris. Troisième Série. T. 3, p. 186.

²⁾ Das *o*-Dichlorbenzol stellten wir vom *o*-Chloranilin ausgehend mit Hülfe der Sandmeier'schen Methode her und erhielten dabei ca. 25 pCt. der theoretischen Ausbeute.

dem Abdestilliren des Petrolbenzins ein gelblich gefärbtes Oel von äusserst zähflüssiger Beschaffenheit, welches auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte nicht erstarrt. Aus der Lösung desselben in der ca. zehnfachen Menge absoluten Alkohols scheidet sich jedoch nach einiger Zeit — neben leicht entfernbarem Harz — eine sehr kleine Menge einer weissen Substanz aus, welche, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei $133 - 134.5^{\circ}$ schmilzt.

0.211 g Sbst.: 0.6767 g CO_2 , 0.1114 g H_2O .

0.2965 g Sbst.: 18.5 ccm N (14° , 734 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Ber. C 87.3, H 5.9, N 6.8.

Gef. » 87.46, » 5.87, » 7.05.

Das Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich leicht in Benzol und in Aceton, etwas weniger leicht in Eisessig und in kaltem Alkohol löst. Es ist wie die Isomeren luft- und licht-beständig; auch nimmt seine Lösung in Schwefelsäure durch Spuren von Nitriten, Nitraten etc. die gleiche intensiv blaue Färbung wie die andern, von uns untersuchten Diphenylaminderivate an. Beim Versetzen der Lösung der *o*-Verbindung in Eisessig entsteht eine bleibende Grünfärbung; doch mussten wir wegen Mangel an Material von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes absehen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

292. O. Emmerling: Ueber Spaltpilzgährungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die Zersetzung organischer Säuren durch Spaltpilze ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Sehen wir von den Arbeiten Pasteur's über die Veränderungen der Weinsäure und Milchsäure ab, so gebührt das Verdienst, zuerst dieses Gebiet betreten zu haben, vorzugsweise A. Fitz. In zahlreichen Veröffentlichungen behandelte er die Gährungen der Weinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Citronensäure u. A. In mehreren Fällen war er in der Lage, specifische Gährungserreger beschreiben zu können, wenn man auch nicht verkennen darf, dass die zu seiner Zeit üblichen Methoden der Reincultur nicht ganz einwandfrei sind. Zahlreicher sind die Fälle, in denen die verschiedenen Gährproducte durch Bacteriengemische erzeugt waren. Dasselbe gilt von den meisten späteren Arbeiten auf diesem Gebiete. Mit Vorliebe hat man die reducirenden Eigenschaften von Fäulnissbakterien benutzt, um sauerstoffreiche organische Ver-