

Die Versuche 4–8 wurden zuerst ohne Arsen angestellt. Es ergab sich, dass bei der Destillation unter den oben beschriebenen Bedingungen weder Zinn, Quecksilber, Antimon, noch andere Metalle in das Destillat gelangen. In den bei den Versuchen 3, 5, 6, 7, 8 erhaltenen zweiten Destillaten brachte nach Wegkochen der schwefligen Säure Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor.

Die analysirten Salze entstammten verdünnten Lösungen, deren Gehalt durch mehrere Bestimmungen festgestellt war.

## 6. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Wie ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, geht das *m*- wie das *o*-Dichlorbenzol beim Erhitzen mit Diphenylaminkalium unter gleichzeitiger Bildung von anderen, bisher nicht untersuchten Producten in ein und dasselbe Tetraphenylphenylendiamin vom Schmp. 137.5–138° über.

Dieser Körper wurde vorläufig als *o*-Verbindung angesprochen, wiewohl die intensive und bleibende Färbung, welche salpetrige Säure in der Lösung desselben hervorruft, darauf hinwies, dass ein *m*-Diamin vorliege.

Gegen diese Auffassung sprach aber der Umstand, dass schon früher aus *p*-Dichlorbenzol und Diphenylaminkalium zwei andere Isomere erhalten worden waren, von welchen das als  $\alpha$  bezeichnete bei 199–200°, das als  $\beta$  bezeichnete bei 127–129° schmolz und von welchen eines nothwendigerweise die *m*-Verbindung sein musste<sup>2)</sup>.

Um die sich hieraus ergebenden Widersprüche zu beheben, habe ich meine Bemühungen, die Identität des bei 127–129° schmelzenden Präparats mit dem aus *m*- und *o*-Dichlorbenzol gewonnenen darzutun, fortgesetzt und schliesslich in dem Toluol ein Lösungsmittel gefunden, welches die dem  $\beta$ -Diamin so hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen ermöglicht.

Stellt man eine bei ca. +10° gesättigte Lösung des zuvor oftmals aus Aceton umkrystallisirten Präparats in Toluol her und setzt diese eine Zeit lang einer Temperatur von einigen Graden unter Null aus, so scheiden sich Kryställchen ab, welche nach abermaligem Umkrystallisiren aus Toluol bei 137.5–138° schmelzen und auch in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 939 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1912 [1899].

Bezug auf die Form, sowie auf die Löslichkeit in Methylalkohol vollkommen mit den aus *m*- und *o*-Dichlorbenzol erhältlichen übereinstimmen. Da ausserdem der Schmelzpunkt eines Gemisches der aus den verschiedenen Präparaten hergestellten Nitrokörper nicht niedriger gefunden wurde als der Schmelzpunkt der einzelnen Bestandtheile dieses Gemisches, so ist jetzt jeder Zweifel an der Identität der seither als *o*- und  $\beta$ -Verbindung unterschiedenen Tetraphenylphenylendiamine behoben.

Hieraus ergibt sich dann ohne Weiteres, dass in der bei 137.5—138° schmelzenden Verbindung das *m*-Diamin vorliegt, während die bisherige  $\alpha$ -Verbindung vom Schmp. 199—200° das *p*-Diamin ist.

Die mit einer molekularen Umlagerung verknüpfte Bildung des *m*-Diamins aus dem *o*-Dichlorbenzol lässt sich leicht aus sterischen Gründen erklären; dagegen bleibt die Frage, warum sich das *p*-Dichlorbenzol beim Erhitzen mit Diphenylaminkalium theilweise in *m*-Dichlorbenzol umlagert und dadurch Veranlassung zur Bildung zweier isomerer Diamine giebt, einstweilen noch offen.

Die Beobachtung, dass bei dem Versuch, zwei benachbarte Halogenatome im Benzolkern durch Diphenylaminreste zu ersetzen, einer dieser Reste in die *m*-Stelle zum anderen gedrängt wird, hat mich veranlasst, auf das von E. Bauer und mir beschriebene Diphenyl-*o*-toluidin zurückzukommen<sup>1)</sup> und zu untersuchen, ob auch bei der zwischen *o*-Chlortoluol und Diphenylaminkalium stattfindenden Reaction eine Atomgruppe verschoben wird.

Wegen der geringen Reactionsfähigkeit dieses Diphenyltoluidins — es kann u. A. tagelang mit 4-procentiger, neutraler oder alkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne sich zu verändern, — musste ich davon absehen, einen directen Constitutionsbeweis für die in Rede stehende Verbindung zu erbringen. Ich beschränkte mich daher lediglich darauf, *m*-Chlortoluol<sup>2)</sup> und Diphenylaminkalium in der l. c. beschriebenen Weise auf einander wirken zu lassen und das aus den Reactionsproducten isolirte Diphenyltoluidin mit dem aus *o*-Chlortoluol erhaltenen zu vergleichen. Hierbei zeigte sich unzweideutig, dass die Eigenschaften beider Körper, sowie ihrer mittels salpetriger Säure hergestellten Nitroverbindungen vollkommen übereinstimmen.

Das aus *m*-Chlortoluol gewonnene Amin<sup>3)</sup> lieferte bei der Analyse 5.7 pCt. Stickstoff, während sich für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N 5.4 pCt. berechnen;

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2987 [1898].

<sup>2)</sup> Das *m*-Chlortoluol wurde mittels der Sandmeyer'schen Reaction aus reinem *m*-Toluidin hergestellt.

<sup>3)</sup> Auch bei Anwendung von *m*-Chlortoluol beträgt die Ausbeute an Amin nur wenige Procente der berechneten, weil sich ein grosser Theil des Chlortoluols der Reaction entzieht und ausserdem Nebenproducte gebildet

die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierungsmethode in Aethylenbromid ergab den Werth 266.9 statt 259.

Dadurch ist erwiesen, dass auch die Methylgruppe und die Diphenylamingruppe nicht zu einander in *o*-Stellung treten und dass das seither als *o*-Derivat angesprochene Diphenyltoluidin vom Schmp. 69—70° (Schmp. der Nitroverbindung 164—165°), in Wirklichkeit Diphenyl-*m*-toluidin ist.

In Bezug auf das Verhalten dieses Amins gegen Agentien ist noch zu berichten, dass es sich mit Jodmethyl weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 10-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° verbindet, wie auch das Triphenylamin<sup>1)</sup> mit Jodmethyl kein Additionsproduct liefert.

Erhitzt man die beschriebenen tertiären Diamine mit Jodmethyl im Einschlussrohr einige Zeit auf 100°, so macht sich eine geringe Jodabscheidung bemerkbar; die Bildung eines Jodmethylats konnte jedoch nicht constatirt werden.

Stuttgart, Technische Hochschule.

## 7. Adolf Baeyer und Otto Seuffert: Erschöpfende Bromirung des Menthons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Tigges.)

Baeyer und Villiger haben gefunden, dass man sich in vielen Fällen der erschöpfenden Bromirung mit Vortheil zur Feststellung des einem Terpen zu Grunde liegenden Kohlenstoffskelettes bedienen kann. So haben sie durch Reduction des Bromirungsproductes aus Limonen Paracymol<sup>2)</sup>, aus Carvestren<sup>3)</sup> und Sylvestren<sup>4)</sup> Metacymol, aus Euterpen Dimethyläthylbenzol<sup>4)</sup>, aus Isogeraniolen<sup>5)</sup> Hemellithol und Pseudocumol, aus Jonen<sup>5)</sup> endlich Trimethylnaphtalin dargestellt.

werden. Aus dem bei der schliesslichen Vacuumdestillation erhaltenen dicken Oel begannen, sich nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle abzuscheiden; doch war selbst nach 15 Monaten nur ein Theil der Masse erstarrt, welcher durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem ihn durchsetzenden Oel getrennt und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde.

<sup>1)</sup> Der Siedepunkt des Triphenylamins, den ich in der Literatur nicht finden konnte, liegt unter gew. Druck bei 347—348°.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1401 [1898].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2067 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 2076 [1898].      <sup>5)</sup> Diese Berichte 32, 2429 [1899].