

$\alpha$ -Phenyl-*m*-brom-*p*-methoxy-zimmtsäurenitril,  
 (4)  $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{(1)}{\text{CH}} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ,  
 (3)  $\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{(1)}{\text{CH}} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ,

wurde aus *m*-Bromanisaldehyd<sup>1)</sup> und Benzylcyanid vermittelst Natriumäthylat dargestellt. Lange, seidenglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmp. 102°.

0.2004 g Sbst.: 0.1205 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ONBr}$ . Ber. Br 25.47. Gef. Br 25.59.

$\alpha$ -Phenyl-*p*-methylzimmtsäurenitril,  
 (4)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{CH}} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ,

aus *p*-Toluylaldehyd (von Dr. Schuchardt) und Benzylcyanid mit Natriumäthylat erhalten. Krystallisiert aus starkem Alkohol in wahrscheinlich rhombischen Prismen mit gerader Auslöschung, die sich beim Berühren mit einem Glasstäbe oder beim Schütteln in Tafeln mit schiefer Auslöschung verwandeln; die Letzteren sind anscheinend monoklin, nach dem Klinopinakoïd ausgedehnt. Der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 61°. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in kaltem Benzol.

0.1630 g Sbst.: 0.5226 g  $\text{CO}_2$ , 0.0951 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2042 g Sbst.: 12.8 ccm. N (20°, 695 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$ . Ber. C 87.67, H 5.93, N 6.39.

Gef. » 87.43, » 6.48, » 6.58.

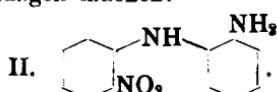
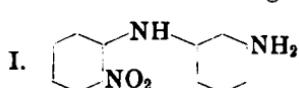
Nimmt Brom nur sehr langsam, im Verlaufe mehrerer Wochen, auf, wobei ein Substanzgemisch entsteht, das noch der Aufarbeitung harrt.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

471. F. Kehrmann und G. Steiner: Ueber zwei neue Nitro-aminodiphenylamine.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Nach einigen vergeblichen Versuchen ist es uns schliesslich gelungen Orthonitrochlorbenzol mit Metaphenyldiamin und, wenn auch sehr wenig glatt, mit Orthophenyldiamin zur Umsetzung zu bringen. Ueber die hierbei resultirenden Diphenylamin-Derivate (F. I u. II) möchten wir nachstehend einige Mittheilungen machen:



<sup>1)</sup> Cahours, Ann. d. Chem. 56, 308 [1845]; v. Walther und Wetzlich, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 61, 198 [1900].

**2-Nitro-3'-aminodiphenylamin (F. I).**

25 g Orthonitrochlorbenzol werden mit der gleichen Gewichtsmenge entwässertem gepulvertem Natriumacetat innig gemischt und in einen weithalsigen Rundkolben gebracht. Die eine Bohrung des denselben verschliessenden Korkstopfens trägt ein bis fast zum Niveau des Kolbeninhaltes reichendes, ziemlich weites Glasrohr, welches zum Einfüllen des Metaphenylendiamins dient, während durch die zweite Bohrung mittels eines in die Schmelze tauchenden engeren Glasrohres ein nicht zu rascher Kohlensäurestrom während der ganzen Dauer der Operation hindurchgeht. Den Kolben erhitzt man nun im Oelbade während 6—7 Stdn. auf 170—180°, indem man das Diamin langsam portionsweise hinzugiebt. Den tief dunkelgelbbraun gefärbten Kolbeninhalt bringt man, nöthigenfalls mit Hülfe von etwas Alkohol, in einen grossen Rundkolben, säuert mit verdünnter Salzsäure an und destillirt zunächst das unangegriffen gebliebene Nitrochlorbenzol mit Wasserdampf möglichst vollständig ab. Man kühl nun ab und macht mit Ammoniak alkalisch, wodurch das Diphenylaminderivat zusammen mit Verunreinigungen ausfällt, während unangegriffenes Phenylendiamin in der Mutterlauge bleibt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und hierauf mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, welcher die Verunreinigungen kaum löst. Die vereinigten, gelbroth gefärbten, ätherischen Auszüge werden filtrirt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in wenig siedendem Alkohol gelöst, kurze Zeit mit Thierkohle gekocht, filtrirt und passend concentrirt. Man erhält so eine reichliche Krystallisation des Nitroaminodiphenylamins in sehr reinem Zustande, welche, abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen, zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Aus der passend eingegengten Mutterlauge dieser Krystalle krystallisiert auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure nach kurzer Zeit das Sulfat der Base ziemlich vollständig aus. Dasselbe kann zur Reinigung ebenfalls gut aus siedendem Alkohol krystallisiert und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Ammoniak in die reine Base verwandelt werden. Die Gesamtausbeute an Letzterer, bezogen auf das angewandte Nitrochlorbenzol, betrug durchschnittlich 40 pCt. der Theorie.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man lange rothe Nadeln vom Schmp. 112°, welche etwas in siedendem Wasser mit orangegelber Farbe, leicht in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol löslich sind. Zur Analyse wurden die Krystalle fein gepulvert und bei 105° getrocknet.



Das Sulfat bildet aus Alkohol dicke gelbbraune Prismen oder feine gelbe Nadeln und ist in siedendem Wasser und Alkohol leicht löslich.



Die Reduction des Nitroamins gelingt am besten durch Erwärmen mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorür-Lösung in geringem Ueberschusse auf dem Wasserbade, bis die anfangs braungelbe Lösung hellgrün oder nahezu farblos geworden ist. Man dampft dann auf die Hälfte ein und versetzt mit dem gleichen Volum reiner rauchender Salzsäure, wodurch das Zinndoppelsalz fast völlig ausfällt. Man saugt ab, löst in Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und dampft Filtrat und Waschwasser in einem mit Glastrichter bedeckten Rundkolben auf dem Drathnetze unter heftigem Sieden bis zur beginnenden Krystallausscheidung ein. Nach Zusatz des gleichen Volumens rauchender Salzsäure erstarrt die Lösung zu einem Brei schneeweisser, zolllanger, haarfeiner, concentrisch gruppierter Nadeln des reinen Chlorhydrats, welche nach dem Abkühlen abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet werden. Die Mutterlauge liefert, von neuem concentrirt, noch eine zweite unbedeutliche Ausscheidung. In Wasser und Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich. Am Licht und in Berührung mit Luft färben sich die Lösungen und auch die Krystalle langsam rosenrot. Bei Lichtabschluss lässt sich das trockne Salz jedoch jahrelang gut aufbewahren. Ein wie vorstehend beschrieben dargestelltes Präparat wurde zu der in der zweitfolgenden Arbeit<sup>1)</sup> mitgetheilten Synthese verwandt.

#### 2-Nitro-2'-Aminodiphenylamin (F. II).

15 g Orthonitrochlorbenzol, 5 g Orthophenyldiamin und 15 g entwässertes, gepulvertes Natriumacetat wurden während 5 Stunden im Oelbade im Kohlensäurestrom auf 150—160° erhitzt.

Die Masse wurde mittels wenig Alkohol in einen grossen Rundkolben gebracht, dann wurden durch Destillation mit Wasserdampf Alkohol und Nitrochlorbenzol entfernt. Der Rückstand erwies sich als ein Gemenge von durch Oxydation des Orthophenyldiamins entstandenen Diaminophenazin und Fluorindin mit dem gesuchten Nitroamino-diphenylamin, welches sich wie folgt trennen liess. Die braune, halbfeste, an den Kolbenwandungen haftende Masse wurde in wenig Alkohol gelöst, mit etwas Salzsäure versetzt, mit viel Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen. Hierbei blieb Diaminophenazin in der sauren wässrigen Lösung. Der Aetherauszug wurde abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Sofort schied sich das vorhandene Fluorindin als Sulfat aus und wurde abfiltrirt. Das mit mehr Schwefel-

<sup>1)</sup> Kehrmann und Nüesch.

säure versetzte Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol weggekocht, nochmals heiß filtriert und aus dem goldgelben Filtrat durch Ammoniak das Diphenylaminderivat ausgefällt. Zur Reinigung wurde dieses schliesslich noch einmal aus viel siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhielt so gelbrothe Nadeln vom Schmp. 103°. Zur Analyse reichte die erhaltene geringe Menge leider nicht aus, die Eigenschaften des Körpers lassen indessen keinen Zweifel an seiner Natur zu, und die weiteren Versuche werden sich vor Allem auf die Verbesserung der Ausbeute zu erstrecken haben.

Genf, Juli 1901. Universitätslaboratorium.

**472. F. Kehrmann und Emil Ott: Ueber das 14. Isomere des Rosindulins.**

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Die bisher dargestellten dreizehn Isorosinduline enthalten die Amino-Gruppe entweder im Naphtalinkern oder Benzolkern des Naphtophenazins, dagegen war von denjenigen sechs, welche diese Gruppe in dem an den Azonium-Stickstoff gebundenen Phenyl enthalten, noch kein einziges dargestellt.

Bereits bekannte Analogie-Fälle erlaubten es zwar, vorauszusehen, dass der Einfluss der an einer dieser sechs Stellen befindlichen Amino-Gruppe auf die Farbe der beiden Stammkörper, des Phenylnaphtophenazoniums und seines Isomeren, verhältnismässig gering, jedenfalls aber kleiner als in allen übrigen bereits studirten Fällen sich erweisen werde.

Immerhin war es doch wünschenswerth, die Richtigkeit dieser theoretischen Voraussetzungen durch Darstellung und Studium der betreffenden Farbstoffe zu prüfen und im Besondern zuzusehen: erstens, ob ein solcher Einfluss überhaupt messbar, und ferner, zutreffenden Falls, wie gross derselbe sich in jedem einzelnen Falle ergeben werde und nach welcher Richtung hin sich die Absorptionsverhältnisse ändern würden.

Von den in Betracht kommenden synthetischen Methoden schien diejenige von vornherein am aussichtsvollsten, welche auf der Condensation des  $\beta$ -Naphtochinons mit je einem der drei folgenden Diaminodiphenylamine

