

und in Halogenalkylen, wie Äthyljodid und Propylbromid. Durch Wasser und schon durch Luftfeuchtigkeit wird sie schnell zersetzt. Hierbei tritt stets, namentlich aber dann, wenn man die Zersetzung mit wenig Feuchtigkeit in einem geschlossenen Gefäß vor sich gehen lässt, der Geruch nach Acetessigester auf. Auch durch Ferri-chloridlösung lässt sich der Acetessigester nachweisen. Wird die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure und Äther geschüttelt, so hinterlässt der Äther nach dem Verdunsten eine Flüssigkeit, welche zugleich nach Acetessigester und Jodessigester riecht. Wird diese mit 60-proz. Schwefelsäure erwärmt, so zersetzt sich der Acetessigester unter Kohlensäureentwicklung, und es hinterbleibt dem Geruche nach Jodessigester.

Werden mehrere Gramm der Jod-zink-ester-Verbindung in einer kleinen Retorte stark erhitzt, so gehen wenige Tropfen einer jodfreien, metallorganischen Flüssigkeit über, welche beim Erhitzen im Reagensglas bei etwa 180° zu sieden beginnt, sich dabei schwarz färbt und im nächsten Augenblick explodiert. Möglicherweise liegt hier der Zink-di-essigester vor. Versuche, diese Substanz in besserer Ausbeute zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

**Alkohol-Additionsprodukt der Jod-zink-essigester-Verbindung,**  
 $\text{J}_3\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Wird die Jod-zink-ester-Verbindung in der siebenfachen Menge siedenden, wasserfreien Alkohols gelöst, so krystallisieren beim Erkalten feine Nadelchen aus. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton gepreßt. Im Vakuum über Schwefelsäure wird der gesamte addierte Alkohol abgegeben, und nach zwei Tagen trat Gewichtskonstanz ein.

0.3882 g Sbst.: 0.0432 g Gewichtsverlust.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{J}_3\text{Zn}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Ber.  $\text{C}_9\text{H}_5\text{OH}$  10.65. Gef.  $\text{C}_9\text{H}_5\text{OH}$  11.13.

**184. J. v. Braun, H. Deutsch und O. Koscielski: Synthesen in der fettaromatischen Reihe X: Derivate der Diaryl-paraffine.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. April 1913.)

So einfach sich, Versuchen zufolge, die wir kürzlich publiziert haben<sup>1)</sup>), die Synthese der Diaryl-paraffine gestaltet, um so schwieriger erweist sich ihre Umwandlung in chemisch interessantere Derivate, d. h. vor allem die Einführung von Substituenten in die Benzolkerne;

<sup>1)</sup> B. 45, 2171 [1912].

denn man erhält, wie bereits erwähnt, bei der Sulfurierung, Chlorierung und Nitrierung wenig krystallisationsfreudige und nicht destillierbare Produkte, die wohl nicht einmal einheitliche Verbindungen, sondern wahrscheinlich Gemische darstellen. Nur die Carboxylierung läßt sich, namentlich bei Anwendung von Oxalylchlorid, verhältnismäßig glatt durchführen; unsere Hoffnung jedoch, von den so zugänglichen *p,p*-Dicarbonsäuren,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , über die Amide zu den Aminen,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , und von da aus in bekannter Weise zu der ganzen Schar anderer Derivate zu gelangen, ging nicht in Erfüllung: weder das Amid der früher beschriebenen Diphenyl-octan-dicarbonsäure, noch das Amid der neuerdings hergestellten Diphenyl-hexan-dicarbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ließ einen glatten Hofmannschen Abbau zu. Wir sahen uns unter diesen Umständen genötigt, uns von neuem der genauen Untersuchung der Nitrierung von Diaryl-paraffinen zuzuwenden; auch diesmal hatten unsere Bemühungen eine glatte Mono-Nitrierung der beiden Benzolkerne zu erzielen, nur einen bescheidenen Erfolg; wohl aber zeigte sich, daß man — unter richtigen Bedingungen arbeitend — glatt zu wohlcharakterisierten Tetranitro-Derivaten der Diarylparaffine,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NO}_2)_2$ , gelangen kann, welche — die Nitrogruppen in *ortho*- und *para*-Stellung zur Polymethylenkette enthaltend — in ihren Umsetzungen völlig dem 2,4-Dinitrotoluol,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$ , gleichen: die Produkte ihrer partiellen und vollständigen Reduktion erweisen sich auch als leicht in reinem Zustande isolierbar, so daß es von dieser Grundlage aus sicher im Laufe der Zeit gelingen dürfte, das Gebiet der Diarylparaffine nach sehr mannigfachen Richtungen auszubauen. — Die Belastung bloß eines einzigen Benzolkerns mit Substituenten ist in den Diaryl-paraffinen bei ihrem symmetrischen Bau auf gewöhnliche Weise natürlich nicht durchführbar. Einen Weg aber, der wohl allgemein zu Verbindungen von der Formel  $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  führen dürfte, haben wir bereits früher<sup>1)</sup> angedeutet, als wir zeigten, daß *o*-*γ*-Chlorpropyl-benzanilid, (*o*) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$  mit Benzol unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid zu *o*-Benzamido-diphenyl-propan, (*o*) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , zusammentritt. Diese Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Acidyl-Derivate gechlorter Basen (die wir zuerst vor 3 Jahren mit ausgezeichnetem Erfolg am *ε*-Chloramyl-benzamid,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ausprobiert haben)<sup>2)</sup> ist in der Tat, wie uns Vorversuche gezeigt haben, durchaus verallgemeinerungsfähig und sie führt, wenn man Chlorverbindungen

<sup>1)</sup> I. c.

<sup>2)</sup> B. 43, 2837 [1910].

der Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_x \cdot Cl$  benutzt, zu halbseitig substituierten, weiter umwandelbaren Diaryl-paraffinen. Das ist aber deshalb wichtig, weil sich die den Benzamido-Verbindungen entsprechenden Nitrokörper,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_x \cdot Cl$ , wie sich unerwarteter Weise herausstellte, abweichend von den niedrigsten Homologen,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Cl$ , für die Friedel-Craftsche Reaktion wenig eignen. Nur einer Bedingung müssen die angewandten gechlorten Benzamido-Verbindungen gehorchen: sie dürfen das Chlor nicht in  $\delta$ - und nicht in  $\epsilon$ -Stellung zum Benzolkern tragen, da dann, wie wir früher am  $\delta$ -Chlorbutyl-benzol,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot Cl$ , und  $\epsilon$ -Chloramyl-benzol,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl^1$ , und neuerdings am  $\epsilon$ -Chloramyl-benzoanilid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$ , fanden, der Chlorwasserstoff-Austritt mit  $AlCl_3$  fast nur intramolekular erfolgt. Daß bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung des Chlors im wesentlichen glatte extramolekulare Kondensation stattfindet, stellten wir jetzt am  $p$ - $\beta$ -Chloräthyl-benzoanilid,  $Cl \cdot (CH_2)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ,  $p$ - $\gamma$ -Chlorpropyl-benzoanilid,  $Cl \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , und einigen Derivaten des  $o$ - $\gamma$ -Chlorpropyl-benzoanilids fest, und es ist mit Rücksicht auf die früher von uns beschriebene<sup>2)</sup> glatte Überführung des Phenyl-capronsäurechlorids,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot Cl$ , in das Keton,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (mit Toluol), kaum daran zu zweifeln, daß auch die Benzamido-Derivate des Phenyl-hexylchlorids,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot Cl$ , -heptylchlorids usw. ganz entsprechend Monosubstitutionsprodukte der Phenylhexan-, -heptan-Reihe usw. liefern werden. Das Resultat unserer bisherigen Bemühungen kann man also dahin zusammenfassen, daß man bereits die Möglichkeit hat, in allen Reihen der Diaryl-paraffine beide Benzolkerne Umwandlungen zu unterwerfen und in allen Reihen bis auf zwei (die Tetra- und Pentamethylen-Reihe) halbseitige Substitutionen vorzunehmen.

*p*-Amino-dibenzyl,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_2 \cdot C_6H_5$ .

Aus  $\beta$ -Chloräthyl-benzol,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$ , erhält man eine Mono-nitroverbindung, die beim Abkühlen zum Teil krystallinisch erstarrt, zum Teil flüssig bleibt. Wie der eine von uns seinerzeit mit W. Gawrilow gezeigt hat<sup>3)</sup>, ist im flüssigen Teil etwas verunreinigtes, von der *o*-Verbindung aber im wesentlichen freies *p*-Nitrophenyl-äthylchlorid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$ , enthalten, während der feste Teil absolut reine *p*-Verbindung darstellt: das folgt aus der glatten Umwandlung der daraus durch Reduktion zu erhaltenen Base,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot$

<sup>1)</sup> B. 45, 1267 [1912].

<sup>2)</sup> B. 45, 2183 [1912].

<sup>3)</sup> B. 45, 1274 [1912].

$(\text{CH}_2)_2.\text{Cl}$ , in das aus Tyrosin durch Vergärung entstehende Tyrosol,  $(p)\text{OH.C}_6\text{H}_4.(\text{CH}_2)_2.\text{OH}^1$ .

Für den Aufbau des Amino-dibenzyls haben wir ursprünglich die gesamte durch Destillation im Vakuum gereinigte Nitroverbindung verwendet: sie wurde reduziert und die vorsichtig in Freiheit gesetzte Chlorbase in der Kälte benzoxyliert.

Wir fanden jedoch, daß das hierbei resultierende zähe Benzoyl-Produkt sich wegen der Verunreinigungen, die es enthält, wenig zum weiteren Aufbau eignet. Man erhält mit Benzol und  $\text{AlCl}_3$  statt des festen (vergl. weiter unten) und leicht zu reinigenden Benzamido-dibenzyls eine halbfeste Masse, die nur mit soviel Zeit- und Materialverlust gereinigt werden kann, daß es ratsamer erscheint, von der ganz reinen, durch Ausfrieren und Absaugen zu gewinnenden *p*-Nitroverbindung auszugehen.

Wenn man das aus ihr nach früheren Angaben dargestellte und durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigte gechlortete Benzamido-Produkt,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.(\text{CH}_2)_2.\text{Cl}$ , in der 10-fachen Menge Benzol löst und die gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid zusetzt, so beginnt bei gelindem Anwärmen auf dem Wasserbade eine Reaktion, die durch  $\frac{3}{4}$ -ständiges Erwärmen zu Ende geführt wird. Nach dem Abblasen des Benzols mit Wasserdampf hinterbleibt ein völlig fester Körper, der chlorfrei ist, außerordentlich schwer von Alkohol und Äther aufgenommen wird, und nach einmaligem Zerreiben mit absolutem Alkohol, Aufkochen, Abkühlen und Absaugen einen scharfen Schmelzpunkt ( $170$ — $171^\circ$ ) und die erwartete Zusammensetzung zeigt.

0.1903 g Sbst.: 7.6 ccm N (23°, 765 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}$ . Ber. N 4.66. Gef. N 4.64.

Die Menge ist gleich der des angewandten Chlorids, so daß die Umsetzung fast theoretisch verläuft.

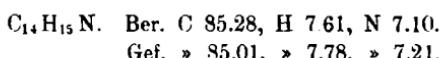
Bei 5-stündigem Erhitzen der Verbindung mit der 4-fachen Menge konzentrierter Salzsäure auf  $140$ — $150^\circ$ , Eindampfen des schwach braun

<sup>1)</sup> Kurze Zeit nachdem ich die Synthese des Tyrosols mitgeteilt hatte, wurde von F. Ehrlich und P. Pitschimuka (B. 45, 2428 [1912]) eine zweite hübsche Darstellung dieser Verbindung beschrieben, mit  $\omega$ -Phenyläthylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_2)_2.\text{NH}_2$ , als Ausgangsmaterial und mit dem Hinweis, daß sie etwas einfacher als die meine sei. Ich kann mich dieser letzteren Ansicht leider nicht anschließen, denn wenn auch mein Weg eine Etappe mehr aufweist, so ist andererseits zu bedenken, 1. daß es sich bei E. und P. um fast dieselben, nur beim Phenyläthylamin diffiziler durchführbaren Operationen handelt; 2. daß der Phenyläthylalkohol ein dem Phenyläthylamin gegenüber viel wohlfeileres Ausgangsmaterial darstellt und 3. daß die Endausbeute an Tyrosol ca. 7% bei Anwendung des Amins und etwa das Doppelte bei Anwendung des Alkohols beträgt.

v. Braun.

gefärbten Rohrinhalt, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Fällen mit Äther erhält man das bräunlich gefärbte Chlorhydrat des Amino-dibenzyls, dessen warme, wäßrige Lösung mit Alkali die Base selbst als bald fest werdendes Öl abscheidet. Zur Reinigung löst man in Äther, setzt Petroläther zu, wodurch geringe braune Verunreinigungen gefällt werden und die Lösung fast farblos wird, und erhält beim Verdunsten das Amino-dibenzyl in Form farbloser, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslicher Blättchen, die bei 48° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 80 %.

0.1410 g Sbst.: 0.4395 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O. — 0.1154 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 760 mm).



Im Gegensatz zu dem kürzlich dargestellten *p*-Aminostilben, NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>1)</sup>), ist das Amino-dibenzyl lichtbeständig.

Sein Chlorhydrat ist in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und wird beim Erwärmen etwas hydrolytisch gespalten. Durch Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man Blättchen, die sich bei 205° braun färben und bei 210° schmelzen.

0.1347 g Sbst.: 0.0819 g AgCl.   
 C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. Cl 15.19. Gef. Cl 15.02.

Das Platinsalz ist in Wasser fast unlöslich, schwärzt sich oberhalb von 200° und schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzen bei 286—289°.

0.1523 g Sbst.: 0.0365 g Pt.   
 Ber. Pt 24.20. Gef. Pt 23.96.

Der Harnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.NH<sub>2</sub>, fällt in wäßriger Lösung in weißen Flocken aus, löst sich leicht in Alkohol und zeigt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 155°, der Phenylthioharnstoff endlich, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CS.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, schmilzt bei fast derselben Temperatur (154°), wird aber von Alkohol fast gar nicht aufgenommen.

Daß das Amido-dibenzyl tatsächlich die unveränderte Äthylenkette enthält, folgt aus seiner leichten Überführung in Dibenzyl: man erhält letzteres rein vom Schmp. 51° (Mischprobe), wenn man in der üblichen Weise diazotiert und mit Zinnchlorür reduziert. Wenn aber das Benzamido-phenyl-äthylchlorid, ohne Atomverschiebungen durch das Aluminiumchlorid zu erleiden, mit Benzol kondensiert wird, so ist dasselbe auch für die analogen Fälle, wo ein direkter Beweis sich in entsprechender Weise nicht erbringen läßt, mit recht großer Sicherheit anzunehmen. — Die Umwandlungen der Aminogruppe finden

<sup>1)</sup> Pfeiffer und Sergiewskaja, B. 44, 1107 [1911].

im Amino-dibenzyl mit derselben Leichtigkeit wie im Anilin und *p*-Toluidin statt.

*p*-Jod-dibenzyl,  $\text{J.C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , wird nach dem Diazotieren mit Jodkalium als ein Öl gewonnen, das unter 10 mm um  $210^\circ$  destilliert, dabei aber geringe Zersetzung erleidet. Leichter kann man es rein gewinnen, wenn man es in Äther aufnimmt, die Lösung trocknet, stark konzentriert, durch Petroläther geringe Verunreinigungen entfernt, völlig eindunstet und in der Kälte stehen lässt. Das Öl erstarrt allmählich zu einer hellgelben Krystallmasse, die bei  $44-45^\circ$  schmilzt. Ausbeute 55%.

0.1546 g Sbst.: 0.1168 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{J}$ . Ber. J 41.23. Gef. J 40.84.

Mit Natrium reagiert das Jod-dibenzyl nicht allzu verschieden vom Jodbenzol, viel träger dagegen mit Natorkupfer und mit Magnesium. Wahrscheinlich wird es sich aber durch Anwendung von aktiviertem Magnesium für die Grignardsche Reaktion verwerthen lassen.

*p*-Oxy-dibenzyl,  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , wird erhalten, wenn man die Base in warmer Schwefelsäure löst (kalt ist das Sulfat in Wasser sehr schwer löslich), Nitrit zutropfen lässt, das abgeschiedene, beim Erkalten fest werdende Öl in Alkali löst, von geringen Verunreinigungen filtriert, das Phenol mit verdünnter Säure ausfällt, trocknet, wie das Jodid mit Petroläther und ziemlich viel Äther reinigt und schließlich nach dem Lösen in wenigen Tropfen Äther mit Petroläther ausfällt: gelbliche Blättchen vom Schmp.  $90^\circ$ .

0.1316 g Sbst.: 0.4079 g  $\text{CO}_2$ , 0.0848 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ . Ber. C 84.85, H 7.07.

Gef. » 84.55, » 7.16.

Die verdünnte alkalische Lösung scheidet mit konzentrierter Natronlauge gelbe Blättchen des Natriumsalzes ab; mit Benzoylchlorid erhält man die in Alkohol schwer lösliche Benzoyl-Verbindung, die bei  $99^\circ$  schmilzt.

*p*-Dibenzyl-carbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H.C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Das aus der Base in der üblichen Weise dargestellte Nitril,  $\text{CN.C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , stellt ein in Äther leicht, in Ligroin etwas schwerer lösliches Öl dar, das nur ganz langsam beim Stehen zu erstarren beginnt. Nach dem Erhitzen mit Salzsäure auf  $120^\circ$  wurde der etwas dunkle Rohrinhalt alkalisches gemacht, ausgeäthert und aus der alkalischen Lösung die Dibenzyl-carbonsäure durch Ansäuern gefällt. Sie scheidet sich nur schwach grau gefärbt ab, und kann, da sie leicht in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin löslich ist, durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Äther-Petroläther gereinigt werden. Farblose Blättchen vom Schmp.  $165^\circ$ .

0.1245 g Sbst.: 0.3628 g  $\text{CO}_2$ , 0.0705 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 79.64, H 6.20.

Gef. » 79.48, » 6.34.

Die Azofarbstoffe, die man aus dem Amino- und Oxy-dibenzyl erhalten kann, zeigen in ihrer Farbnuance keine merkliche Verschiedenheit von

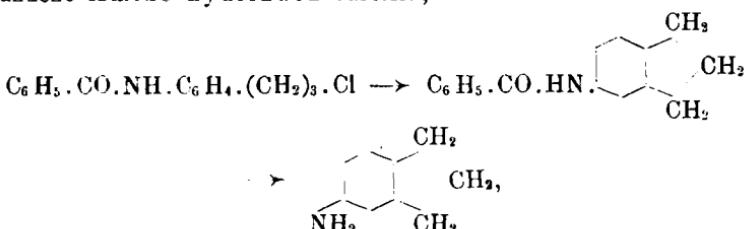
denen, die aus *p*-Toluidin und *p*-Kresol entstehen: so ähnelt z. B. die orangefarbene, aus Diazobenzolsulfosäure und Oxy-dibenzyl sich bildende Azoverbindung völlig der aus *p*-Kresol entstehenden, und durch Diazotieren des Aminodibenzyls und Kuppeln mit R-Salz oder G-Salz werden Farbstoffe gebildet, die völlig den Ponceaus aus *p*-Toluidin gleichen. Wenn man bedenkt, wie deutlich im letzteren Fall die Farbennuance-Änderungen sind, wenn man vom *p*-Toluidin zum Anilin einerseits, zum Xylydin andererseits übergeht, so wird man zum Schluß gedrängt, daß für die Änderung des Farbenton's die Veränderung der Zahl der Alkylgruppen viel bedeutungsvoller, als die Vergrößerung einer bereits vorhandenen Gruppe ist, selbst wenn es sich um einen so großen Sprung, wie von  $\text{CH}_3$  zu  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , handelt. Unseres Wissens ist dieser Punkt wohl bisher noch nie scharf hervorgehoben worden.

Behandelt man *p*-Nitrophenyl-äthylchlorid mit Aluminiumchlorid und Benzol, so erhält man auch nach längerem Erwärmen ein noch stark chlorhaltiges, nicht erstarrendes Öl, das beim Destillieren Zersetzungerscheinungen zeigt und aus welchem auch durch wiederholtes Behandeln mit Äther-Ligroin kein chlorfreies, einheitliches Nitroprodukt isoliert werden konnte. Ganz analog verhält sich auch das *p*-Nitrophenyl-propylchlorid, so daß offenbar die bei den Nitrobenzylchloriden noch gut anwendbare Friedel-Craftssche Reaktion sich selbst auf die nächsthöheren Homologen nicht mehr übertragen läßt.

#### *p*-Amino-diphenyl-propan, $\text{NH}_2\cdot(p)\text{-C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

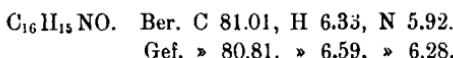
Phenyl-propylchlorid liefert, wie wir kürzlich gezeigt haben, beim vorsichtigen Nitrieren das reine, von der *ortho*-Verbindung freie *p*-Nitroderivat  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{Cl}$ . Die (bereits beschriebene) Benzoylverbindung der daraus durch Reduktion entstehenden Base —  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{Cl}$  — setzt sich mit Aluminiumchlorid und Benzol genau so leicht, wie das niedere Homologe um, das resultierende chlorfreie Produkt ist aber ölig und konnte nicht fest gewonnen werden. Wir haben es daher direkt bei  $150^\circ$  mit Salzsäure verseift, die braun gefärbte, von Benzoësäure und festem, in Wasser schwer löslichem Chlorhydrat durchsetzte Masse in der Wärme einige Zeit mit Alkali behandelt, das abgeschiedene basische Öl nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen, und — da es auch nach längerem Stehen in der Kälte nicht fest wurde — im Vakuum destilliert. Hierbei erhält man schon um  $100^\circ$  herum einen kleinen Vorlauf, dann steigt die Temperatur schneller bis  $195^\circ$ , und von da geht unter 17 mm kontinuierlich bis  $240^\circ$ , einen nicht unbedeutenden harzigen Rückstand hinterlassend, die Hauptfraktion über. Der Vorlauf, von dem bei nochmaligem Fraktionieren das meiste unter 17 mm bei  $95-110^\circ$  destilliert, stellt eine farblose dünnflüssige Base dar, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$  nahekommt, und die aller Wahrscheinlichkeit nach aus  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  besteht.

lichkeit nach das durch intramolekularen Chlorwasserstoffaustritt entstandene Amino-hydrinden darstellt,



ganz ähnlich wie Chlorpropyl-benzol selbst im geringem Umfang Hydrinden liefert. Analysenrein konnten wir das Benzoylelderivat der Base fassen, welches in Alkohol sehr schwer löslich ist und daraus in prachtvollen perlmuttenglänzenden Blättchen vom Schmp. 161° kristallisiert.

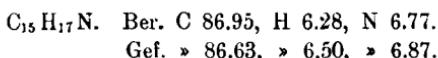
0.0907 g Sbst.: 0.2689 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O. — 0.0840 g Sbst.: 4.8 ccm N (25°, 750 mm).



Leider war die Menge zu gering, um daraus das Amin selber rein zu regenerieren.

Das *p*-Amino-diphenyl-propan, aus welchem die Hauptfraktion besteht, geht bei nochmaligem Destillieren unter 18 mm im wesentlichen bei 210—225° über, hinterläßt aber wiederum einen geringen harzigen Rückstand, so daß offenbar im Vakuum der Wasserstrahlpumpe eine geringe Zersetzung erfolgt. Trotzdem erweist sich das Überdestillierende als im wesentlichen rein.

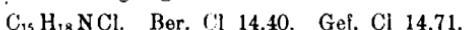
0.1667 g Sbst.: 0.5295 g CO<sub>2</sub>, 0.0978 g H<sub>2</sub>O. — 0.0846 g Sbst.: 5.1 ccm N (24°, 754 mm).



Die neue Base stellt ein etwas zähes gelb gefärbtes Öl dar, das auch nach monatelangem Stehen nicht erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwa 25 %, bezogen auf Phenyl-propylalkohol als Ausgangssubstanz.

Das Pikrat, die Benzoyle-Verbindung und selbst die *m*-Nitrobenzoyle-Verbindung sind ölig. Fest läßt sich das Chlorhydrat erhalten, das in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich ist und durch heißes Wasser leicht hydrolysiert wird. Es schmilzt genau wie das Salz des *o*-Amino-diphenylpropan's bei 195°, ein Gemisch der beiden dagegen verflüssigt sich unscharf bei 180—185°.

0.0894 g Sbst.: 0.0532 g AgJ.



Die Methylierung des Amino-diphenyl-propans findet außerordentlich leicht statt und bestätigt die aus seiner Synthese gefolgerte *para*-Stellung der Aminogruppe: wenn man nach Nöltинг<sup>1)</sup> mit Jod-methyl (ca. 4 Mol.) und Sodalösung bis zum Verschwinden des Jod-methyl-Geruchs kocht, so geht über die Hälfte in äther-unlösliches quartäres Jodid,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3J$ , über, das sich leicht in Alkohol und Chloroform löst, und aus Alkohol-Äther in zu Rosetten gruppierten farblosen Nadeln vom Schmp. 179—180° erhalten wird.

0.0905 g Sbst.: 0.0554 g AgJ.

$C_{18}H_{24}N$ . Ber. J 33.33. Gef. J 33.09.

Der ätherlösliche Teil stellt im wesentlichen tertiäre Base dar, die aber noch keinen ganz einheitlichen Siedepunkt zeigt. Rein und konstant siedend (221—222° unter 17 mm) erhält man die Verbindung  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3$ , wenn man das quartäre Jodid im Vakuum zersetzt: sie ist auch gelblich gefärbt und erstarrt beim Abkühlen nicht.

0.1868 g Sbst.: 0.5855 g  $CO_2$ , 0.1473 g  $H_2O$ . — 0.1357 g Sbst.: 7.1 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{17}H_{21}N$ . Ber. C 85.36, H 8.79, N 5.86.

Gef. • 84.48, • 8.76, • 5.98.

Genau so flüssig ist endlich auch das dem *p*-Amino-diphenyl-propan entsprechende Phenol,  $OH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_5$ , das in üblicher Weise dargestellt wurde. Es siedet — auch unter ganz geringer Zersetzung — unter 18 mm bei 215—220°, ist geruchlos und etwas zäher wie das kürzlich<sup>2)</sup> beschriebene *o*-Oxy-diphenyl-propan.

0.1408 g Sbst.: 0.4453 g  $CO_2$ , 0.0755 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{15}O$ . Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. • 86.26, • 5.99.

*o*-Amino-diphenyl-propan,  $NH_2(o) \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_5$ .

Zur Ergänzung der früheren Angaben über die Base, die wegen der Leichtzugänglichkeit des *o*-Chlor-propyl-benzanilids besonders bequem erhalten werden kann, möchten wir in diesem Zusammenhang nur bemerken, daß sie abweichend von der *para*-Verbindung mit *m*-Nitro-benzoylchlorid ein festes, in Alkohol schwer lösliches Derivat  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_5$  vom Schmp. 137° ergibt,

0.1018 g Sbst.: 7.0 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{22}H_{20}N_2O_3$ . Ber. N 7.78. Gef. N 7.81,

<sup>1)</sup> B. 24, 563 [1891].

<sup>2)</sup> J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 2187 [1912].

und daß sie — im Gegensatz zur *para*-Verbindung — bei ganz entsprechender Methylierung gar kein quartäres Jodid, sondern selbst bei Anwendung von 8 Molgew.  $\text{JCH}_3$  nur *tertiäres Amin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , liefert. Dieses siedet unter 17 mm nicht ganz konstant und unter Hinterlassung eines ganz kleinen Rückstandes bei 177—183°, ist sehr zäh, erstarrt aber nicht.

0.1089 g Sbst.: 0.3455 g  $\text{CO}_2$ , 0.0728 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$ . Ber. C 86.81, H 7.23.

Gef. » 86.53, • 7.48.

Ganz entsprechend dem Chlorpropyl-benzanilid verhalten sich aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber die kürzlich<sup>1)</sup> beschriebenen Aufspaltungsprodukte methylierter Tetrahydro-chinoline und auch einige komplizierter zusammengesetzte Verbindungen (z. B. das aus *p*-Chlorchinolin entstehende Aufspaltungsprodukt); wir werden nach Beendigung einer im Gang befindlichen Untersuchung über die Grenzen der Chlorphosphor-Aufspaltung substituierter Chinoline auf diese Verhältnisse eingehender zurückkommen, glauben aber jetzt schon sagen zu können, daß halbseitige Substitutionsprodukte des Diphenylpropans sich in sehr großer Mannigfaltigkeit werden fassen lassen.

Wenn man *p*-Nitrophenyl-amylchlorid,  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{Cl}$ , mit Zinnchlorür reduziert, die durch Alkali abgeschiedene Chlorbasis  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{Cl}$  in Äther aufnimmt und mit Salzsäure fällt, so erhält man das Chlorhydrat in etwas klebriger und nicht ganz analysenreiner Form. Das daraus dargestellte Benzoat, das sich gut aus Alkohol umkristallisieren läßt (Schmp. 210—212°), lieferte mit Benzol und Aluminiumchlorid bei einem kleinen Versuch unserer Erwartung entsprechend ein an Stickstoff so reiches Produkt<sup>2)</sup>, daß wir es für zwecklos hielten, die Umsetzung mit größeren Mengen Material zu verfolgen.

Schließlich möchten wir erwähnen, daß das Thiophen, welches bekanntlich mit Säurechloriden ganz analog den Benzol-Kohlenwasserstoffen reagiert, mit Acidylderivaten von Chlorbasisen so außerordentlich schwer in Reaktion tritt, daß wir Umsetzungsprodukte in greifbarer Menge — nicht einmal bei Anwendung des aliphatischen Chloramylamins — haben fassen können.

*p,p*-Diphenyl-hexan-dicarbonsäure,  
 $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Wenn man unter genau denselben Bedingungen wie beim Diphenyl-octan<sup>3)</sup> auf das Diphenyl-hexan Oxalyl-chlorid einwirken läßt, so erhält man die Säure als eine graue, bröcklige Masse, die nicht nur wie die Octansäure ein schwer lösliches Natrium-, sondern ein ebenso schwer lösliches Kaliumsalz bildet. Leichter löslich ist

<sup>1)</sup> B. 46, 1266 [1913].

<sup>2)</sup> Vergl. Einleitung.

<sup>3)</sup> B. 45, 2184 [1912].

das Ammoniumsalz. Man extrahiert daher zu wiederholten Maßen mit wäßrigem Ammoniak (wobei es zweckmäßig ist, jedesmal die Lösung vom Ungelösten durch Zentrifugieren zu trennen), fällt mit Schwefelsäure, zerreibt die getrocknete graue Fällung mit Benzol und krystallisiert schließlich aus heißem Alkohol, der die Säure schwer aufnimmt, um. Man erhält so die Verbindung in rein weißer Form vom Schmp. 303—304°.

0.1304 g Sbst.: 0.3496 g CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.62, H 6.75.

Gef. » 73.42, » 7.4.

Die Ausbeute beträgt 60%. Ein weniger reiner Teil bleibt noch in den benzolischen und alkoholischen Laugen, eine Monocarbonsäure konnten wir aber daraus hier ebensowenig wie in der Diphenyl-octan-Reihe isolieren.

Das Amid der Diphenyl-hexan-dicarbonsäure, NH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.NH<sub>2</sub>, bildet sich in der üblichen Weise über das Chlorid und kann, da es in Alkohol viel leichter löslich ist wie die Säure, von letzterer gut getrennt werden. Es schmilzt viel tiefer wie in der Octaureihe, nämlich schon bei 178°.

0.2179 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 748 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.80. Gef. N 8.33.

Sowohl das Amid der Diphenyl-hexan- als auch der Diphenyl-octan-dicarbonsäure verwandeln sich, wenn man sie mit Brom und Alkali behandelt, in dunkle, amorphe Massen, welche säurelösliche Bestandteile nur in so minimaler Menge enthalten, daß wir die früher ausgesprochene Hoffnung, über die Säuren hinweg zu den Aminen der Diarylparaffin-Reihe zu gelangen, nach einigen Versuchen haben aufgeben müssen.

Diamino-diphenyl-hexan, NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>.

Schon früher hatten wir beobachtet, daß wenn Diarylparaffine bei —15° in die zehnfache Menge HNO<sub>3</sub> vom spez. Gew. 1.47 eingetropft und sofort hinterher mit Wasser ausgefällt werden, man Nitroverbindungen erhält, die ihrem Stickstoffgehalt zufolge im wesentlichen Dinitrokörper darstellen, aber in zäher Ölform auftreten und gar keine Reinigung zulassen. Wir haben die Verhältnisse in der Diphenyl-hexan-Reihe mit Hilfe der Reduktion der Nitrogruppen näher untersucht und unserer Erwartung, daß bei der Nitrierung Gemische von Isomeren auftreten, bestätigt gefunden.

Wenn man das ölige, gelbe Nitrierungsprodukt des Diphenyl-hexans mit Zinnchlorür reduziert, so erhält man einen leicht in Äther gehenden, basischen Körper, der aus seiner sauren Lösung durch Alkali in Form von weißen, leicht an der Luft verschmierenden Flocken gefällt wird. Beim Benzoylieren liefert er eine farblose Ben-

zoylverbindung, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt und durch Alkohol in einen fast unlöslichen, um  $212^{\circ}$  schmelzenden Hauptteil (I), einen geringeren, sehr leicht löslichen Teil vom Schmp.  $174^{\circ}$  (II) und mehrere dazwischen liegende Fraktionen zerlegt wird. Sie sind unter einander isomer, entsprechen der Formel  $(C_6H_5.CO.NH.C_6H_4)_2(CH_2)_6$  [z. B. gef. für I 5.96 N, für II 5.89 N, ber. für  $C_{32}H_{32}O_2N_2$  5.7 N], und es ist sehr wahrscheinlich, daß I im wesentlichen das Derivat des *p,p*-Diamino-diphenyl-hexans darstellt. Es ist aber auch nach mehrmaligem Behandeln mit Alkohol noch nicht einheitlich: wird es nämlich bei  $140^{\circ}$  mit Salzsäure verseift, so liefert es ein Chlorhydrat von der richtigen Zusammensetzung,

0.1208 g Sbst.: 0.0994 g AgCl.

$C_{18}H_{28}N_2Cl_2$ . Ber. Cl 20.85. Gef. Cl 20.35,

das aber recht unscharf (um  $205^{\circ}$ ) schmilzt, und dasselbe zeigt sich bei anderen Derivaten der zugrunde liegenden Base, welche selber nur als dickes Öl gewonnen werden konnte. Einheitliche Dinitro- und Diamino-Produkte werden also kaum auf direktem Wege bei Diarylparaffinen zu erhalten sein.

Wir möchten ferner in diesem Zusammenhang noch darauf hinweisen, daß auch die Verknüpfung zweier Nitrophenyl- und Amino-phenyl-äthyl-Reste,  $[NO_2.C_6H_4.(CH_2)_2., NH_2.C_6H_4.(CH_2)_2.]$  sich nicht realisieren läßt. Während die Homologen des Benzylchlorids mit Natrium zu Diaryl-paraffinen zusammentreten, hört die Reaktionsfähigkeit auf, wenn der Benzolkern mit einer Nitro- oder Benzamido-Gruppe beladen ist; ja selbst Chloramyl-benzamid,  $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.Cl$ , erweist sich dem Natrium gegenüber als sehr resistent und wird zum größten Teil nicht verändert.

#### Tetranitro-Derivate der Diaryl-paraffine.

Vor kurzem haben W. Borsche und J. Wollemann<sup>1)</sup> in einer Arbeit, die eine viel umständlichere Darstellung von Diarylparaffinen als die unsere zum Gegenstand hat, aus Diphenyldecan und -pentan mit Salpeter-Schwefelsäure in kleiner Menge Tetranitro-Verbindungen dargestellt. Wir haben den von diesen beiden Forschern eingeschlagenen Weg schon geraume Zeit vor ihnen ausprobiert, ihn aber bald als unzuverlässig verlassen: denn die Nitroverbindungen bilden sich unter diesen Bedingungen in wenig reiner Form und können nur mit bedeutenden Verlusten durch Umkristallisieren gereinigt werden; das

<sup>1)</sup> B. 45, 3713 [1912].

gilt namentlich dort, wo größere Mengen Kohlenwasserstoff auf einmal der Nitrierung unterworfen werden.

Viel einfacherer und sicherer kommt man zum Ziele, wenn man — in Anlehnung an eine frühere Angabe Städels<sup>1)</sup> — über die Bildung des Tetranitro-diphenylmethans — die Schwefelsäure ganz wegläßt.

Man setzt zu der 10-fachen Menge auf — 15° abgekühlter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 den Kohlenwasserstoff tropfenweise in einem solchen Tempo zu, daß 20 g eine halbe Stunde beanspruchen, läßt eine halbe Stunde in Eis, 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und event. noch einige Minuten auf dem Wasserbad stehen und gießt in kaltes Wasser. Die Tetranitro-Verbindungen scheiden sich hierbei meist gleich fest aus; sollten sie ölig ausfallen, so genügt gewöhnlich einmaliges Zerreiben mit Äther, um sie fest zu erhalten. Zum Umkristallisieren eignet sich sehr gut absoluter Alkohol, der sie in der Kälte schwer löst.

Die Ausbeute an den reinen Produkten ist im Durchschnitt gleich der Gewichtsmenge des angewandten Kohlenwasserstoffs. Wir haben auf diesem Wege außer den von Borsche und Wollemann dargestellten Verbindungen das Tetranitro-Derivat des Diphenylhexans und — um das Versuchsmaterial etwas zu variieren — der zwei kürzlich von uns beschriebenen, in der Hexankette methylierten Verbindungen  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$  und  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ <sup>2)</sup> dargestellt<sup>3)</sup>. Tetranitro-diphenyl-hexan,  $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ , kristallisiert aus Alkohol in schönen, farblosen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 90° schmelzen.

0.1838 g Sbst.: 0.3452 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O. — 0.1461 g Sbst.: 17.6 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{18}H_{18}N_4O_8$ . Ber. C 51.67, H 4.30, N 13.33.

Gef. » 51.41, » 4.47, » 13.59.

In Eisessig löst es sich leicht auf; bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es reine, bei 179° schmelzende 2.4-Dinitro-benzoesäure (Mischprobe; ber. N 13.20, gef. N 13.55), woraus die von vornherein wahrscheinliche Stellung der Nitrogruppen folgt.

#### 2.7-Bis-dinitro-phenyl-octan,

$(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ ,

ist gleichfalls farblos und schmilzt bei 145—146°.

0.1780 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{20}H_{22}N_4O_8$ . Ber. N 12.55. Gef. N 12.66.

<sup>1)</sup> A. 218, 339 [1883].

<sup>2)</sup> Vergl. B. 46, 1266 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. das Nähere über die in diesem und dem folgenden Abschnitt beschriebenen Verbindungen in der demnächst erscheinenden Dissertation von O. Koscieski.

Bedeutend tiefer ( $112^\circ$ ) schmilzt das isomere  
 1.6-Bis-[dinitro-phenyl]-2.5-dimethyl-hexan,  
 $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ ,  
 das sich auch in Äther leichter löst.

0.1687 g Sbst.: 18.7 ccm N ( $21^\circ$ , 763 mm).

$C_{20}H_{22}N_4O_8$ . Ber. N 12.55. Gef. N 12.60.

#### Reduktion der Tetranitro-diaryl-paraffine.

Wie im 2.4-Dinitrotoluol läßt sich auch in den Tetranitro-diaryl-paraffinen, wie wir an dem Tetranitro-diphenyl-hexan und 2.7-Bis-dinitro-phenyl-octan feststellten, eine sowohl partielle, wie auch vollständige Reduktion der Nitrogruppen leicht erzielen.

Wenn man Tetranitro-diphenyl-hexan mit etwa mit der 30-fachen Menge Alkohol übergießt, die 8-fache Menge konzentriertes Ammoniak zusetzt, unter öfterem Umschütteln und Kühlung mit Wasser Schwefelwasserstoff 2 Stunden einleitet, über Nacht stehen läßt, und noch einmal eine Stunde Schwefelwasserstoff einleitet, so geht der Nitrokörper in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich braungelb, und es setzt sich in geringer Menge ein gelbroter Bodensatz (I) ab.

Wasser fällt aus der filtrierten Lösung einen umfangreichen, orangefarbigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol die erwartete Zusammensetzung des Dinitro-diamido-diphenyl-hexans besitzt, aber noch nicht völlig scharf schmilzt ( $124-127^\circ$ ).

Eine sehr sorgfältige Reinigung mit Hilfe verdünnten Alkohols zeigte uns dann, daß noch kein ganz einheitlicher Körper vorliegt: in ganz geringer Menge ist darin eine leichter lösliche Verbindung enthalten, die bei  $126-127^\circ$  schmilzt und dem Stickstoffgehalt zufolge durch Reduktion nur einer einzigen von den vier Nitrogruppen zustande kommt.

0.1038 g Sbst.: 13.2 ccm N ( $21^\circ$ , 760 mm).

$C_{18}H_{20}N_4O_6$ . Ber. N 14.43. Gef. N 14.76.

Das allermeiste dagegen stellt die normalerweise zu erwartende Diamido-dinitro-Verbindung dar,

0.1434 g Sbst.: 18.8 ccm N ( $19^\circ$ , 762 mm).

$C_{18}H_{22}N_4O_4$ . Ber. N 15.64. Gef. N 15.4,

die allen Analogien zufolge die beiden Amidogruppen in *para*-, die Nitrogruppen in *ortho*-Stellung zur Hexamethylen-Kette enthalten muß.

Das Chlorhydrat fällt in Äther fest in farblosen Blättchen aus und wird durch Wasser — abweichend vom salzauren Nitrotoluidin — hydrolysiert.

In dem vorhin erwähnten Bodensatz I ist außer anorganischen Ammoniumsalzen in geringer Menge eine in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche, in blättrigen, rotgelben Krystallen zu erhaltende, bei 150—151° schmelzende Verbindung enthalten, die mit dem 2.2'-Dinitro-4.4'-di-amido-diphenyl-hexan vom Schmp. 124° isomer ist,

0.1512 g Sbst.: 20.6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{18}H_{22}N_4O_4$ . Ber. N 15.64. Gef. N 15.79.

und — wie man aus der Analogie mit Dinitrotoluol schließen kann — das 2.2'-Diamido-4.4'-dinitro-diphenyl-hexan darstellt.

Wird Tetranitro-diphenyl-hexan mit Zinn und Salzsäure reduziert, so fällt Alkali aus der entzinnten und stark eingeengten Lösung das feste Tetramino-diphenyl-hexan,  $(NH_2)_2C_6H_3(CH_2)_6C_6H_3(NH_2)_2$ , aus. Es löst sich leicht in warmem Alkohol und wird aus wäßrigem Alkohol in prachtvollen glitzernden, zuweilen bräunlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 138° erhalten. Die Ausbeute beläuft sich auf 65 %.

0.1207 g Sbst.: 0.3191 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1583 g Sbst.: 25.5 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{18}H_{26}N_2$ . Ber. C 72.48, H 8.72, N 18.8.

Gef. » 72.10, » 8.99, » 18.6.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und schmilzt bei 275°.

0.1020 g Sbst.: 0.1305 g AgCl.

$C_{18}H_{30}N_4Cl_4$ . Ber. Cl 31.98. Gef. Cl 31.63.

Das Pikrat stellt gelbe, bei 213—215° schmelzende Nadeln dar, die Benzoylverbindung ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und schmilzt bis 280° nicht.

0.2281 g Sbst.: 15 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{46}H_{42}N_4O_4$ . Ber. N 7.8. Gef. N 7.6.

Die Tetrabenzal-Verbindung endlich bildet sich leicht mit Benzaldehyd, löst sich leicht in Chloroform, gar nicht in Alkohol und schmilzt bei 151°.

0.1832 g Sbst.: 13.6 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{46}H_{49}N_4$ . Ber. N 8.61. Gef. N 8.75.

Wird Tetramino-diphenyl-hexan 10 Minuten mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, so resultiert die Tetracetyl-Verbindung, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 270° schmilzt.

0.1837 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{26}H_{34}O_4N_4$ . Ber. N 12. Gef. N 11.7.

Nimmt man dagegen Eisessig (8-fache Menge), dem man einige Tropfen Wasser zusetzt, so findet wie beim 2.4-Toluylendiamin partielle Acetylierung statt. Man verdünnt nach 1 Stunde mit Wasser, setzt verdünnte Salpetersäure zu, filtriert wenn nötig, fällt mit Alkali und kristallisiert die diacetylierte Base, die nach Analogie mit dem Toluylendiamin in *para*-Stellung acetyliert ist, aus verdünntem Alkohol um. Weiße Blättchen vom Schmp. 167°.

0.1002 g Sbst.: 12.9 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{22}H_{30}N_4O_2$ . Ber. N 14.66. Gef. N 14.79.

Wir hoffen, daß es uns daraus durch ähnliche Umwandlungen, wie sie vom Acetyltoylendiamin zum  $\gamma$ -Orcin,  $(OH)_2C_6H_3\cdot CH_3$ , führen<sup>1)</sup>, gelingen wird, zum Bis-Orcin,  $(OH)_2C_6H_3(CH_2)_6C_6H_3(OH)_2$ , zu gelangen. Mit salpetriger Säure direkt ist aus dem Tetramin bei der *meta*-Stellung der Aminogruppen zu einander das Ziel natürlich nicht zu erreichen (vergl. die folgende Abhandlung).

In ganz entsprechender Weise wie das Tetramino-diphenyl-hexan kann auch 2,7-Tetramino-diphenyl-octan,  $(NH_2)_3C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot (CH_2)_4\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ , gewonnen werden. Es läßt sich gut aus heißem Wasser umkristallisieren und stellt farblose Blättchen vom Schmp. 131° dar.

0.0948 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{20}H_{30}N_2$ . Ber. N 17.18. Gef. N 17.25.

Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 277°.

### 185. J. v. Braun und O. Koscielski. Synthesen in der fett-aromatischen Reihe. XI: Doppelfarbstoffe aus Diarylparaffinen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. April 1913.)

Für die Beantwortung der Frage, ob und in welcher Weise die bloße Wiederholung eines und desselben farberzeugenden Komplexes in einem organischen Molekül auf den Farbenton und die Farbintensität wirkt, liegt, soweit wir übersehen können, einwandfreies Material bloß in der Gruppe der Azofarbstoffe vor, und zwar zeigt sich, wenn man die Azoderivate aus *p*-Toluidin,  $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ , und Diamino-dibenzyl,  $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2 - CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ , mit einander vergleicht, daß merkliche Unterschiede nicht auftreten, wenn außer der Wiederholung des Chromophors sich nicht noch neue Momente hinzugesellen. Solche können einerseits in einer sehr großen Nachbarschaft der Chromophore beruhen, die ihre gegenseitige Beeinflussung zur Folge haben muß, oder andererseits durch strukturelle Eigenarten der Unterlage bedingt sein, auf der die Chromophore fixiert werden. Zwei Beispiele hierfür findet man in der Tripbenylnmethan-Reihe, wo einerseits das von Claussner aus Terephthalaldehyd dargestellte Bis-Malachitgrün

<sup>1)</sup> Wallach, B. 15, 2831 [1882].