Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Technischen Hochschule zu München.

Zur Chemie der Schiff'schen Basen. Ueber
Diphenaminverbindungen aliphatischer Aldehyde;
von *Alexander Eibner*.

(Eingelaufen am 30. Juli 1898.)

Durch die eingehenden Untersuchungen von W. v. Miller und J. Plöchl über die Schiff'schen Basen¹⁾, das heisst die Verbindungen von primären, aromatischen Aminen mit Aldehyden und auch Ketonen der aliphatischen und aromatischen Reihe, wurde bekanntlich zuerst Klarheit und Uebersichtlichkeit auf einem bisher ziemlich dunklen Gebiete geschaffen. Die genannten Forscher vermochten die in Folge verbesserter Darstellungsmethoden fast ausnahmslos in krystallisirtem Zustande erhaltenen Verbindungen scharf zu charakterisiren und stellten dadurch u. A. fest, dass die Unterschiede zwischen aromatischen und aliphatischen Aldehyden auch in diesen Derivaten derselben zu Tage treten. Demnach bilden erstere nur monomolekulare, tertiäre Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins,

und keineswegs etwa dem Hydrobenzamid analog zusammengesetzte; während die zur Polymerisation geeigneten aliphatischen Aldehyde eine bunte Reihe complicirterer Derivate zu liefern im Stande sind. Die einen nähern sich noch sehr dem Benzaldehyd und bilden wie dieser einfache, tertiäre Verbindungen, die als Oele auftreten, wie die Derivate des Oenanthols und normalen Butyraldehyds mit Anilin. Andere dagegen liefern *polymerisirte, di- oder trimolekulare, tertiäre Basen*, von welchen letztere, die Verbindungen des Formaldehyds, dem Trimethylenoxyd analog constituirt gedacht werden können²⁾:

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2020–2071.

²⁾ Vergl. Constitution des Hexamethylentetramins: Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch **3**, 646 und P. Duden und M. Scharff,

Wieder andere, die man als die *wahren* aliphatischen Aldehyde bezeichnen könnte, wie Acet-, Propion-, i-Butyraldehyd veranlassen die Bildung von *tertiär-secundären* Verbindungen, welche nach W. v. Miller und J. Plöchl aus zwei Molekülen einfacher, tertiärer Verbindung analog der Aldolcondensation entstanden zu denken sind³⁾,

Ihre interessanten Beziehungen zu den α -alkylierten Chinolinen wurden bekanntlich durch W. von Miller ermittelt⁴⁾. Die von vorgenannten Autoren entdeckte Fähigkeit der tertiären Schiff'schen Basen, *Blausäure* anzulagern, führte zur Darstellung einer Reihe von Nitrilen, Amiden und Amidosäuren, deren einige schon früher von Tiemann⁵⁾ auf anderem Wege erhalten worden waren. — Die Auffindung der ersten *stereomeren* Verbindungen in der Klasse der *tertiär-secundären* Anilinderbindungen⁶⁾ erhöhte das theoretische Interesse an dieser

diese Annalen **288**, 218. — Nach A. Brochet und R. Combier ist das Methylenmethyamin trimolekular und besitzt die Formel

Compt. rend. **120**, 449 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, Ref. 233.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2031.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1720 und **25**, 2072.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2035.

⁶⁾ A. Eibner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1296.

Körperklasse um ein Bedeutendes, da dadurch eine Erweiterung der Theorie der *stereomeren Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen* ermöglicht wurde⁷⁾. Die Entdeckung einer neuen, der Benzoin-reaction vergleichbaren Reaction der Anilverbindungen⁸⁾, die zur Kenntniss einer weiteren Reihe isomerer Derivate führte, dürfte das Interesse noch vermehrt haben.

Angesichts dieser zahlreichen und interessanten Thatsachen mochte es als ein verfehltes Unternehmen erscheinen, der Reaction zwischen Aldehyden und aromatischen Aminen noch eine neue Seite abzugewinnen zu wollen, und doch ist die Reactionsfähigkeit der *aliphatischen* Aldehyde eine derart mannigfache, dass man hoffen durfte, von ihnen noch weitere Derivate zu erhalten. In der That sind die bereits erwähnten Condensationsproducte aliphatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen nicht die allein möglichen. Während nämlich, wie erwähnt, von aromatischen Aldehyden bisher kein dem Hydrobenzamid analoges Derivat mit aromatischen Aminen bekannt ist, scheinen die aliphatischen Aldehyde allgemein die Fähigkeit zu besitzen, mit aromatisch substituirten Ammoniaken auch solche Anhydroverbindungen zu liefern, bei welchen das Verhältniss zwischen Aldehyd- und Aminrest ein anderes als 1:1 ist. Der Einfluss des Phenyls scheint zwar die Bildung von dem Hexamethylen-tetramin von Butlerow⁹⁾ oder dem Tri-i-butyldiamin von A. Lipp¹⁰⁾ analog constituirten Derivaten zu verhindern, gestattet aber noch das Auftreten von Condensationsproducten aus *einem* Molekül Aldehyd und *zwei* Molekülen Amin. Es sind dies die sogenannten *Diphenaminverbindungen*. Isomer mit ihnen

⁷⁾ W. von Miller und J. Plöchl, Zur Stereochemie der Stickstoffverbindungen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1462.

⁸⁾ W. von Miller und J. Plöchl, Ueber neue Reactionen der Anilverbindungen und neue Isomere derselben, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1729.

⁹⁾ Vergl. auch Tollens und Moschatos, diese Annalen **272**, 271; Duden und Scharff, diese Annalen **288**, 218.

¹⁰⁾ Diese Annalen **211**, 344.

sind die von A. W. Hofmann¹¹⁾ aus Aethylenbromid und aromatischen Aminen erhaltenen substituirten Aethyldiamine. Diese Verbindungen von der Formel

sind schön krystallisirende, salzbildende Basen, die sich leicht acylieren und alkylieren lassen. Ganz anders verhalten sich die Diphenaminverbindungen der aliphatischen Aldehyde, deren Unbeständigkeit bisher vielfach ein Hinderniss bildete, ihre Eigenschaften genauer kennen zu lernen.

H. Schiff berichtet zum ersten Male über eine derartige Diphenaminverbindung¹²⁾ von der allgemeinen Form:

In seiner Abhandlung „Eine neue Reihe organischer Diamine“¹³⁾ erwähnt er, dass bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin ohne Anwendung von Condensationsmitteln zwei Producte entstünden, eines, das aus zwei Aldehyd- und zwei Aminresten und ein anderes, das aus einem Aldehyd- und zwei

¹¹⁾ Jahresber. f. Chemie 1858, Seite 352; 1859, Seite 388; Natanson, Jahresber. 1856, Seite 528; Grevillat, Jahresber. 1873, Seite 698; Mauthner und Suida, Wiener Monatsh. **7**, 230.

¹²⁾ Mit Säureamiden bilden sowohl aliphatische als aromatische Aldehyde, mit Ausnahme des Chlorals, Diphenaminverbindungen von der Form

Vergl. Strecker, Zeitschr. f. Chemie 1868, Seite 650; Nencki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 159; Bischoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 628; Schuster und Roth, diese Annalen **154**, 72, 80; H. Schiff, diese Annalen **151**, 186; Traut und Schwarz, diese Annalen **223**, 43; Hepp und Spiess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1427; **10**, 1650; Pinner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3821; Neumann, Ber. der deutsch. chem. Ges. **23**, 1002; Lüdy, Wiener Monatsh. **10**, 297; Pulvermacher, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 304.

¹³⁾ Diese Annalen Suppl. **3**, 243.

Anilinresten entstanden zu denken sei. Letzteres nannte er Aethylidendiphenamin.

Vor einiger Zeit habe ich diese Verbindung zum ersten Male im reinen Zustande dargestellt ¹⁴⁾ und gezeigt, dass Schiff das wahre Aethylidendiphenamin wohl kaum in den Händen hatte. Als ersten beglaubigten Repräsentanten der genannten Körperklasse erhielt L. Pratesi das Methylendiphenyldiimid ¹⁵⁾. Später stellten C. Eberhard und A. Welter ¹⁶⁾ dieses, sowie die analogen aus o- und p-Toluidin mit Formaldehyd erhaltenen Diphenverbindungen in alkalischer Lösung dar. Bei der Einwirkung von Chloral auf Anilin erhielten ferner O. Wallach ¹⁷⁾ und C. O. Cech ¹⁸⁾ das Trichloräthylidendiphenamin. Wallach brachte ausserdem noch p-Toluidin mit Chloral in Reaction.

Vor mehreren Jahren habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor v. Miller diese Reactionen des Chlorals zu studiren begonnen und die Untersuchungen auch auf substituirte Amine ausgedehnt. Die damals gemachten Erfahrungen führten mich zur Darstellung des krystallisirten Aethylidendiphenamins. Seit-her habe ich das Studium der Diphenaminverbindungen fortgesetzt und besonders auf ihre Beziehungen zu den krystallisirten Schiff'schen Basen Rücksicht genommen. Im Folgenden theile ich die dabei gemachten Erfahrungen mit.

Bezüglich der Entstehungsbedingungen der Diphenaminverbindungen möchte ich zunächst eine irrige Auffassung berichtigen. Wie erwähnt, stellten Eberhard und Welter die Diphenaminverbindungen aus Formaldehyd und Anilin, bezw. o- und p-Toluidin, in alkoholisch-alkalischer Lösung dar; sie nahmen an, dass die Anwesenheit des Alkalis die *Ursache* der Bildung der neuen Basen sei. Ich konnte dagegen schon beim Aethylidendiphenamin zeigen, dass diese Base in fast quantitativer Aus-

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1444.

¹⁵⁾ Gazz. chim. **14**, 351 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref. 71.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1804.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 668; **5**, 251.

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 337.

beute entsteht, wenn man zu einer Lösung von zwei Molekülen Anilin in Wasser unter Kühlung ein Molekül Acetaldehyd setzt. Dasselbe Resultat erhielt ich, wie ich im experimentellen Theile näher ausgeführt, bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin bezw. o- und p-Toluidin unter den gleichen Bedingungen. Die Auffassung von Eberhard und Welter steht überdies im Gegensatze zu der Thatsache, dass Geigy¹⁹⁾ zur Herstellung der *einfachen tertiären* Anilverbindungen sich der *alkalischen* Condensation bediente. Da, wie ich mich überzeugte, die Diamine aus o- und p-Toluidin mit Formaldehyd durch längeres Kochen mit verdünntem Alkali kaum verändert werden, so ist anzunehmen, dass Eberhard und Welter *trotz* Anwendung von Alkali die Diphenaminverbindungen nur erhielten, weil sie geringere Mengen Alkali und mehr Amin anwandten als Geigy. Die Bildung der Diamine scheint demnach *nur* von der Menge des vorhandenen Amins abhängig zu sein. Ist sie zu gering, so entstehen nebenbei oder ausschliesslich die bekannten Anilverbindungen. In ähnlicher Weise erhielt schon A. W. Hofmann bei der Einwirkung von Bromäthylen auf überschüssiges Anilin das Aethylendiphenyldiamin, welches isomer mit dem Aethylidendiphenamin ist, während aus je zwei Molekülen der Componenten das dem tertiär-secundären Aethylidenanilin isomere Diäthylendiphenyldiamin entstand²⁰⁾.

Die Unbeständigkeit der meisten Diphenaminverbindungen, welche weit grösser ist, als die der entsprechenden Derivate der Säureamide, macht besondere *Darstellungsmethoden* nöthig. Am besten hat sich die Anwendung des Amins in wässriger Lösung eventuell unter Kühlung bewährt. Bei Unlöslichkeit in Wasser arbeitet man mit möglichst verdünnten, alkoholischen Lösungen. Man erhält so diese Verbindungen meist direct in krystallisirter Form und häufig schon analysenrein. Die beständigen lassen sich vortheilhaft in ätherischer Lösung darstellen. Nur

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, Ref. 832.

²⁰⁾ Kraut, diese Annalen **212**, 251.

wenige, wie das Trichloräthylidendiphenamin, können durch directes Zusammenbringen der Componenten ohne Verdünnung in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Alle bisher bekannt gewordenen Diphenaminverbindungen zeichnen sich durch grosses Krystallisirungsvermögen aus. Die meisten sind in Alkohol schwer löslich und können durch Umkrystallisiren daraus gereinigt werden. Längeres Erhitzen der Lösung führt dagegen meist zu Umwandlungen oder Zersetzungen.

Gegen Mineralsäuren jeder Concentration sind die Diphenaminverbindungen unbeständig. Die mehrfach in der Literatur vorkommenden Angaben über Salzbildung²¹⁾ sind daher mit Vorsicht aufzunehmen. Unter Anderem fand ich, dass sogar das sonst so beständige tertiär-secundäre Aethylidenanilin von Eckstein kein Platinat zu bilden vermag. Eine Ausnahme bildet die schweflige Säure, welche sowohl mit tertiären Schiff-schen Basen, als auch mit einigen Diphenaminverbindungen salzartige Producte liefert. Ich hoffe, hierüber in Kurzem im Zusammenhange berichten zu können.

Die Acylierung gelang weder nach den älteren Methoden, noch nach der von Deninger²²⁾. Man erhält stets die Acyl-derivate der betreffenden Amine.

Durch Blausäure werden alle bis jetzt untersuchten nicht-substituirtten Diphenaminverbindungen zerlegt, unter Bildung der betreffenden Anilidonitrile unter Abspaltung von primärem Amin:

Die Einwirkung von Aldehyden auf die Diamine ist bisher nur bei den Derivaten des *Formaldehyds* genauer untersucht.

²¹⁾ Grünhagen, diese Annalen **256**, 288 und D. Amato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 198.

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1322. — Eberhard und Welter erwähnen, dass sie aus Formanilid und Formaldehyd ein Condensationsproduct erhielten, durch dessen Verseifung Methylendiphenyldiimid entstand (?).

Es zeigte sich, dass diese nicht unter Bildung eines Vierringes von der Form

einwirken, sondern dass sich hierbei stets das der Diphenverbindung entsprechende tertiäre Product in der trimolekularen Form neben der Anilverbindung des angewendeten Aldehyds bildet, z. B.:

Es erscheint demnach der Formaldehyd, welcher mit primären, aromatischen Aminen trimolekulare, tertiäre Verbindungen nach Art seiner Condensation zu Trimethylenoxyd bildet, nur befähigt zu sein, Sechsringe, nicht aber Vierringe zu bilden.

Der Uebersicht wegen und aus inneren Gründen dürfte sich die *Eintheilung* der Diphenaminverbindungen in *nicht substituirte* und *substituirt* empfehlen. Zu den letzteren gehören die, bei welchen im Aldehyd- oder Aminrest oder in beiden sich negative Substituenten befinden. Beide Klassen sind in ihren extremen Repräsentanten wesentlich von einander verschieden.

Von substituirten Diphenaminkörpern waren bisher, wie erwähnt, hauptsächlich das Trichloräthylidendiphenamin und das entsprechende p-Toluidinderivat bekannt. Andere hierher gehörende Substanzen finden im experimentellen Theile Erwähnung. Ich untersuchte nun zunächst, ob Chloral mit solchen substituirten Aminen, welche annähernd dieselben Quantitäten von Substituenten wie dieses enthalten, etwa tertiäre Verbindungen analog dem Trichloralimid von R. Schiff²³⁾ zu bilden vermöchte. Diese Annahme bestätigte sich nicht. Chloral liefert mit p-Nitro-

²³⁾ Gazz. chim. **19**, 491.

anilin, p-Chloranilin und 1,2,4-Dichloranilin *nur* Diphenaminverbindungen, denen das annähernde Gleichgewicht unter den negativen Gruppen in beiden Hälften eine relativ bedeutende Beständigkeit verleiht. 1,2,4,6-Trichloranilin und das symmetrische Dichlornitroanilin dagegen reagiren nicht mehr mit Chloral. Durch Verminderung des Halogens im Aldehyd konnten nur Diphenaminverbindungen erhalten werden. Diese sind um so unbeständiger, je geringer die Halogenmenge im Aldehyd ist. Die Verbindung aus Dichloraldehyd und Anilin zeigt noch annähernd die Beständigkeit des Trichloräthylidendiphenamins, die aus Monochloraldehyd und Anilin aber konnte wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in freiem Zustande erhalten werden. Schliesslich fand ich, dass auch Substitution im Anilin allein²⁴⁾ zur Bildung von Diaminen Anlass giebt. Acetaldehyd bildet solche mit p-Chlor- und p-Nitroanilin. Diese Verbindungen sind vollkommen luftbeständig, werden aber durch Kochen mit Alkohol glatt in die Componenten gespalten. Tertiäre Verbindungen wurden auch hier nicht beobachtet. Das symmetrische Dichlornitroanilin und das 1,2,4,6-Trichloranilin reagiren nicht mehr mit Acetaldehyd.

Diese substituirten Diphenaminverbindungen besitzen, abgesehen von den Derivaten des sehr labilen Monochloraldehyds, im Allgemeinen eine grössere Beständigkeit, als die meisten nicht substituirten. Dies erhellt schon daraus, dass ihre Darstellung sehr häufig ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln gelingt. Unterschiede in der Beständigkeit ergeben sich je nach dem Orte des Substituenten. So sind im Allgemeinen die Diamine, welche im Amin substituiert sind, unbeständiger als die mit den Substituenten im Aldehydrest. Am beständigsten sind die im Aminrest substituirten Derivate des Chlorals. Grosse Krystalle der Verbindungen aus Chloral mit p-Chloranilin und 1,2,4-Dichloranilin haben sich seit vier

²⁴⁾ Pulvermacher hat ohne mein Wissen und vor mir Diphenaminverbindungen aus Formaldehyd und den drei Nitroanilinen dargestellt; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2762.

Jahren unverändert erhalten. Letztere Verbindung hält lange andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali ohne stärkere Zersetzung aus und wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert. Der Eintritt von negativen Substituenten *begünstigt* also die Bildung der Diphenaminverbindungen.

Das Chloral, welches von allen Aldehyden am leichtesten Additionsreactionen eingeht ²⁵⁾, liefert, wie ich fand, auch mit den primären Aminen, Anilin, p-Toluidin und p-Nitroanilin, Additionsproducte von der Form

Diese Verbindungen werden beim Zusammenbringen von je einem Molekül der Componenten in ätherischer Lösung erhalten und die beiden letzten konnten leicht in krystallisirter Form gewonnen werden. Sie gehen schon durch Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht in die tertiären Verbindungen, sondern in Diphenaminkörper über,

Daraus geht hervor, dass mit dem Eintritte einer gewissen Menge von Substituenten die Bildung der bekannten Schiff'schen Basen tertiären oder tertiär-secundären Charakters aufhört und als *stabilere* Reactionsproducte nur die Diphenaminverbindungen auftreten.

Mit Blausäure reagiren nur die niedrig substituirten Diphenaminverbindungen. Die Producte aus p-Chloranilin und Monochloraldehyd, sowie die Derivate des Dichloraldehyds und sämtliche Chloralabkömmlinge werden von ihr nicht mehr zerlegt.

²⁵⁾ Das Chloral liefert bekanntlich auch mit Säureamiden, wie Formamid, Acetamid, Benzamid, Additionsproducte. Diese sind aber beständiger als die hier erwähnten mit Aminen. Jacobsen, diese *Annalen* **157**, 245.

Eine der interessantesten Eigenschaften der Diphenaminverbindungen ist ihre *Labilität*. Sie zersetzen oder verwandeln sich in andere Verbindungen entweder von selbst oder bei Anwendung von Agentien.

Die beiden angeführten Klassen unterscheiden sich in dieser Hinsicht scharf von einander. Die substituirten Diamine erleiden Zersetzung, die nicht-substituirten dagegen Umwandlung. Die Zersetzung der ersteren stellte sich, soweit die bisherigen Beobachtungen Schlüsse zulassen, zunächst dar als einfache Zerlegung in die Componenten unter Wasseraufnahme. Diese findet statt bei den Diaminen mit Substituenten im Aminrest, z. B. beim Kochen der Verbindungen aus p-Nitroanilin, p-Chloranilin und Acetaldehyd mit Alkohol; bei manchen findet eine complicirtere Zersetzung ohne Wasseraufnahme unter Bildung von Isocyanphenyl statt, wie beim längeren Aufbewahren der Verbindungen des Chlorals mit Anilin und p-Toluidin,

Anders verhalten sich die nicht substituirten Diphenverbindungen. Schon Pratesi²⁶⁾ beobachtete den Uebergang seines Methylendiphenyldiamins in die *tertiäre* Verbindung beim Kochen mit Alkohol. Eberhard und Welter²⁷⁾ haben später gezeigt, dass auch die Diamine aus o- und p-Toluidin mit Formaldehyd diese Eigenschaften besitzen. Ausserdem bemerkte ich, dass das Methylendiphenyldiimid unter Wasser von selbst nach einiger Zeit in die *tertiäre* Verbindung übergeht. Bei diesen Umwandlungen bildet sich primäres Amin zurück,

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref. 71.

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1804.

Vor Jahresfrist habe ich berichtet, dass das Aethylidendiphenamin²⁸⁾ bei längerem Verweilen unter Wasser, rascher beim Erhitzen damit, ferner durch kurzes Aufkochen mit Alkohol sowie durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure ein Gemisch der beiden stereomeren Aethylidenaniline²⁹⁾ liefert. Auch dieser Vorgang geht unter Anilinabspaltung vor sich. Es bildet sich dabei wohl intermediär die einfache, tertiäre Verbindung, von welcher sich dann sogleich zwei Moleküle analog der Aldolcondensation zu tertiär-secundärer Base vereinigen:

Diese Umwandlungen vollziehen sich am leichtesten und zum Theil von selbst beim Aethylidendiphenamin- und Methylen-diphenyldiimid. Das Diamin aus o-Toluidin und noch mehr das aus p-Toluidin mit Formaldehyd erweisen sich als weit beständiger.

Die genannten, nicht substituirten Diphenaminverbindungen verwandeln sich demnach von selbst oder durch Anwendung gelinder Mittel in die stabilen, polymeren, tertiären oder tertiär-secundären Schiff'schen Basen. Die substituirten Diamine dagegen scheinen dieser Umwandlungen nicht fähig zu sein und bilden sich daher auch leichter als die nicht substituirten, wenn das Verhältniss der Mengen des Aldehyds und Amins ein zur Bildung von Diphenverbindungen ungünstiges ist. Man könnte demnach diese letztere Klasse von Verbindungen die selbstständigen Diphenaminverbindungen nennen, da sie unumwandelbare Individuen darstellen, im Gegensatze zu den unselbstständigen, die das Bestreben zeigen, sich in beständigere Moleküle zu verwandeln.

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1448.

²⁹⁾ A. Eibner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1299 und Habilitationsschrift.

Fragt man sich nun, ob die erwähnten, nicht substituirten Diphenaminverbindungen gegenüber den aus ihnen entstehenden stabilen Schiff'schen Basen nur die Rolle von Nebenformen spielen, die *ausser* der einfachen, tertiären Verbindung bei vorhandenem Ueberschuss an Amin sich bilden, oder ob sie etwa die *Vorläufer* der beständigen Anilverbindungen sind, so ist daran zu erinnern, dass, wie ich fand, diese Verbindungen bei Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmaassregeln sich auch dann noch, wenn auch in viel geringerer Menge, bilden, wenn das Verhältniss zwischen Aldehyd und Amin 1:1 ist³⁰⁾. Da ferner bei der bisher üblichen Darstellungsweise der Schiff'schen Basen, nach welcher der Aldehyd in die Aminlösung eingetragen wird, die primäre Bildung der Diphenaminverbindungen stets ermöglicht ist, und mir die *gleichzeitige* Bildung *zweier* verschiedener Condensationsproducte bei *einer* und derselben Operation unwahrscheinlich ist, so halte ich es für ausserordentlich wahrscheinlich, dass bei der Condensation der erwähnten Aldehyde mit primären, aromatischen Aminen zuerst *nur* Diphenaminverbindungen entstehen, die dann durch weiteren Zusatz von Aldehyd in die stabilen Schiff'schen Basen übergehen. Es ist wohl auch höchst wahrscheinlich, dass der Bildung der Diphenaminverbindungen ohne Substitution die der Additionsproducte ebenso vorausgeht, wie bei den substituirten; sie konnten nur noch nicht isolirt werden. Unter dieser Annahme lassen sich die Phasen der Bildung der tertiären und tertiär-secundären Schiff'schen Basen etwa in folgender Weise darstellen:

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1444 ff.

Die Richtigkeit dieser letzten Phase der Reaction ist, wie aus dem bereits Erwähnten hervorgeht, experimentell bewiesen für die Diphenaminverbindungen des Formaldehyds.

Das Auftreten dieser Zwischenproducte ist nur wahrnehmbar, wenn die Condensation unter den erwähnten Vorsichtsmaassregeln stattfindet; andernfalls liegen die einzelnen Phasen der Reaction zeitlich so nahe bei einander, dass nur das Endproduct derselben beobachtet werden kann.

Zur Beurtheilung des Verhaltens der übrigen bisher noch nicht untersuchten Aldehyde bietet vielleicht die von A. Lipp³¹⁾ ermittelte Thatsache einen Anhaltspunkt, dass aliphatische Aldehyde, deren Radical mit einem primären Alkyl verbunden ist, mit wässrigem Ammoniak einfache Derivate vom Typus des Aldehydammoniaks, solche mit tertiärem Alkyl dagegen die complicirteren Hydramide liefern. Bemerkenswerth erscheint es aber immerhin, dass die sonst so verschiedenen Aldehyde Formaldehyd und Acetaldehyd beide Diphenaminverbindungen liefern und sich ihre Verschiedenheit *erst* in den Veränderungen, welche diese Diamine erleiden, wieder zeigt. Es scheint demnach die Diphenaminreaction in ihrer weiteren Verfolgung eher eine Zusammenfassung der verschiedenen aliphatischen Aldehyde, als eine weitere Trennung in Untergruppen zu bringen.

Herrn Professor Dr. W. von Miller, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, erlaube ich mir, für das mir bei dieser Gelegenheit wie stets bezeugte ausserordentliche Wohlwollen und die ertheilten werthvollen Rathschläge auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

³¹⁾ Diese Annalen **211**, 344.

Experimenteller Theil.

Darstellung der Diphenaminverbindungen aus Anilin, o- und p-Toluidin mit Formaldehyd ohne Anwendung von Alkali.

Anilin, bezw. o-Toluidin wird bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gelöst, dann das Gefäss innen und aussen mit Eis gekühlt, unter Schütteln mit der berechneten Menge 42procentiger Formaldehydlösung versetzt und stehen gelassen. Die Mengenverhältnisse sind folgende: 10 g Base, 3,8 g bezw. beim o-Toluidin 3,3 g Formaldehydlösung und ein bis anderthalb Liter Wasser. Die Versuche wurden gewöhnlich Abends angesetzt und am anderen Morgen fanden sich krystallinische Ausscheidungen der Diphenaminverbindungen vor. Während das so erhaltene krystallisirte Methyldiphenyldiimid stets mit einer grösseren oder geringeren Menge des tertiären, trimolekularen Methylenanilins³²⁾ vermischt war, wurde die Diphenaminverbindung des o-Toluidins ohne Beimengung in prachtvollen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 52° erhalten.

Die Reinigung des Anilinderivates geschieht durch Behandlung mit wenig Aether, worin die Diphenaminverbindung sich leicht löst, Filtriren und Versetzen mit ein Drittel Volumen Petroläther. Das reine Diamin krystallisirt dann sehr bald in vierseitigen Tafeln und schmilzt bei 65°.

Das in Wasser fast unlösliche p-Toluidin wird, um die Diphenaminverbindung darzustellen, in Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, als ohne Ausscheidung geschehen kann. Nach Zusatz des Formaldehyds erfolgt eine Trübung und nach einigen Minuten eine krystallinische Ausscheidung, die in einer Stunde einen dicken Brei darstellt. Sie besteht aus reiner Diphenaminverbindung und kann direct abgesaugt, getrocknet und analysirt werden. Das Diamin besteht aus silberglänzenden, dünnen, rhombischen Tafeln und hat den Schmelzp. 89°. ³³⁾

³²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 657.

³³⁾ J. Lermontoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1252, erhielt aus Methylenjodid und Anilin, Grünhagen, diese Annalen

Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Wasser noch eine geringe Menge eines Gemisches der Diphenaminverbindung mit den langen Nadeln des tertiären Reactionsproductes vom Schmelzpunkt $127-128^{\circ}$ aus³⁴⁾. Die hier nicht zu umgehende Anwendung von Alkohol bewirkt, wie bei allen Diphenaminverbindungen, den allmählichen Uebergang in die tertiären Basen; man erhält daher das Methylendi-p-toluidin um so reiner, je rascher man es zum Krystallisiren bringt. Als beste Darstellungsmethode hat sich folgende erwiesen: Man löst 30 g p-Toluidin in 100 ccm Alkohol, giebt 10 g Formaldehydlösung zu und versetzt schon nach fünf Minuten mit so viel Wasser, dass gerade eine Trübung entsteht. Nach kurzer Zeit hat sich das Diamin analysenrein und in prachtvoll glänzenden Blättchen abgeschieden. Versetzt man erst nach einer Stunde mit Wasser, so erhält man das erwähnte Gemisch der secundären und tertiären Basen.

Analyse des Methylendi-p-toluidins vom Schmelzp. 89° .³⁵⁾

0,1857 g gaben 0,5513 CO_2 und 0,1383 H_2O .

0,1275 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 22° und 729 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2$	Gefunden
C	79,65	79,97
H	7,96	8,28
N	12,39	12,41

Von den Darstellungsarten der drei genannten Diphenaminbasen ist die des Methylendi-p-toluidins die einfachste und rascheste, auch liefert sie die besten Ausbeuten.

Diese Verbindungen des Formaldehyds sind im Gegensatz zu den bisher untersuchten des Acetaldehyds vollkommen luft- und lichtbeständig. Keine derselben bildet jedoch Salze mit Mineralsäuren. Mit concentrirter und gasförmiger Salzsäure

256, 286, aus Methylenchlorid und p-Toluidin theils flüssige, theils amorphe Diphenaminverbindungen.

³⁴⁾ Wellington und Tollen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3304.

³⁵⁾ Eberhard und Welter fanden den Schmelzp. 86° .

erhält man nur Ausscheidungen der Salze der betreffenden primären Amine. Beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Geruch nach Formaldehyd auf. Die Acylierungsversuche nicht nur nach den älteren Verfahren, sondern auch nach der Methode von Deninger waren ohne den gewünschten Erfolg. Es wurden dabei erhalten: Acetanilid, Schmelzp. 114° ; Benzoyl-o-toluidin, Schmelzp. 144° ³⁶⁾; ferner Acetyl-p-toluidin, Schmelzp. 153° ³⁷⁾ und endlich Benzoyl-p-toluidin, Schmelzp. 158° . ³⁸⁾

Schon durch verdünnte Blausäure werden die drei Diamine unter Bildung der entsprechenden Anilidonitrile und primären Amine zerlegt.

Um die Einwirkung von Aldehyden auf die Diphenaminverbindungen kennen zu lernen, wurde Formaldehydlösung mit Methylendi-p-toluidin erwärmt. Nach der Auflösung wurde in Wasser gegossen. Es schied sich dabei eine weisse, rasch krystallinisch werdende Masse ab, die getrocknet wurde. Sie besteht aus zwei durch Aether trennbaren Verbindungen. Beim erschöpfenden Auskochen hinterbleibt ein weisses Pulver, unter dem Mikroskope sehr kleine, kurze Stäbchen. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert eine Verbindung vom Schmelzpunkt $127-128^{\circ}$ in prachtvollen, bis 2 cm langen Nadeln, das von Wellington und Tollens erhaltene tertiäre Methylen-p-

³⁶⁾ 0,1484 g Substanz aus Methylendi-o-toluidin gaben 9 ccm Stickgas bei 18° und 715 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	6,63	6,59

³⁷⁾ 0,1956 g Substanz aus Methylendi-p-toluidin gaben 17 ccm Stickgas bei 20° und 720 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	9,39	9,40

³⁸⁾ 0,2008 g Substanz gaben 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 714 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	6,63	6,72

toluidin, dessen Schmelzpunkt zu 123 — 126° angegeben ist. Zum Vergleich wurde der Körper nach der Vorschrift von Wellington-Tollens dargestellt und noch einmal auf seinen Schmelzpunkt untersucht; er schmolz bei 127—128°.

0,2027 g gaben 22 ccm Stickgas bei 21° und 714 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{CH}_2=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_x$	
N	11,76	11,54

Das in Aether unlösliche Reactionsproduct schmilzt zwischen 225 — 227° unter Zersetzung, ist in Alkohol und Benzol unlöslich und lässt sich nur aus einem Gemisch von Benzol und Chloroform, wenn auch unter theilweiser Zersetzung, umkrystallisiren. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, zersetzt es sich unter Entwicklung von Formaldehyd. Dieses Product ist identisch mit dem von Wellington und Tollens bei der Darstellung des krystallisirten, in Aether löslichen Methylen-p-toluidins vom Schmelzp. 123—126° (recte 127—128°) erhaltenen Nebenproducte vom Schmelzp. 207 — 209 — 238° ³⁹⁾, welches dieselbe Zusammensetzung wie das in Aether lösliche Product besitzt.

0,1438 g gaben 15,5 ccm Stickgas bei 22° und 714 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{CH}_2=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_x$	
N	11,76	11,45

Die Einwirkung von Formaldehyd auf eine seiner Diphenaminverbindungen erfolgte also so, dass zwei nur durch das Molekulargewicht verschiedene tertiäre Verbindungen entstehen. Der Körper vom Schmelzp. 127 — 128° ist das Analogon des von H. Hofer ⁴⁰⁾ als trimolekular erkannten Anhydroformaldehydanilins vom Schmelzp. 140° und dürfte demnach ebenfalls trimolekular sein, keineswegs aber das dimolekulare, von der Form

³⁹⁾ Wellington und Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3304.

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2028 und Inaug.-Dissert., Bern 1895, Seite 14.

Auf anderem Wege konnte nachgewiesen werden, dass Diphenaminverbindungen des *Formaldehyds* mit Aldehyden Vier- ringe dieser Art nicht zu bilden im Stande sind. Lässt man nämlich Acetaldehyd oder Benzaldehyd auf das Methylen- di-*p*-toluidin einwirken, so erhält man nicht die ringförmigen Derivate dieser Aldehyde, sondern wieder nur die erwähnten beiden polymeren Anhydroformaldehyd-*p*-toluidine neben der Anilverbindung des betreffenden Aldehyds.

Es sind übrigens Anhaltspunkte vorhanden, zu glauben, dass nicht alle aliphatischen Aldehyde in Form ihrer Diphen- aminverbindungen so wie Formaldehyd reagiren. Diejenigen, welche keine trimolekularen, tertiären Derivate zu bilden im Stande sind, dürften wohl fähig sein, solche Vierringe zu erzeugen.

p-Nitroanilin und Acetaldehyd.

Aethyliden-p-nitrodiphenamin ⁴¹⁾.

Man versetzt eine mit Eis gekühlte, ätherische Lösung von zwei Molekülen *p*-Nitroanilin tropfenweise mit Acetaldehyd. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung und erstarrt beim Umschütteln zu einem dicken Krystallbrei. Die durch Waschen mit Aether leicht zu reinigende Verbindung bildet hellgelbe, sehr dünne Nadeln, schmilzt bei 167° und ist in Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in heissem Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich. Beim öfteren Umkrystallisiren aus heissem Alkohol tritt Zersetzung ein; der Schmelzpunkt erniedrigt sich und man erhält zuletzt *p*-Nitroanilin vom Schmelz- punkt 147°. An der Luft und im Exsiccator hält sich das Diamin unverändert.

⁴¹⁾ Diese Verbindung und die analoge aus Propylaldehyd sind nach mir im hiesigen Laboratorium von H. Bamberger auch erhalten worden. (Inaug.-Dissert., Basel 1896.)

0,1834 g gaben 0,3747 CO₂ und 0,0837 H₂O.

0,1434 g „ 24,8 ccm Stickgas bei 18° und 712 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₄	
C	55,62	55,73
H	4,63	5,07
N	18,54	18,67

Durch concentrirte Salzsäure wird die Verbindung zerlegt. Absolute Blausäure bildet ein Nitril, wenn man die fein gepulverte Base mit einem grossen Ueberschusse davon stehen lässt. Nach einigen Stunden ist bei öfterem Umschütteln alles gelöst. Der orangegelbe, krystallinische Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol gereinigt. Das Nitril bildet goldgelbe Nadeln und schmilzt bei 120°. Beim Ueber-schmelzen wird Blausäure abgespalten.

0,0864 g gaben 17,5 ccm Stickgas bei 19° und 712 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	
N	21,99	21,84

p-Chloranilin und Acetaldehyd.

Aethyliden-p-chlordiphenamin.

Diese Verbindung ist weit zersetzlicher als die vorige und konnte deshalb nicht in befriedigender Ausbeute erhalten werden. Die Darstellung geschieht in ätherischer Lösung. Da die Wasserabscheidung erst in gelinder Wärme eintritt und das Diamin durch Erhitzen sich zersetzt, so ist die Reingewinnung erschwert. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende rothe, krystallinische Rückstand wird mit Alkohol weiss gewaschen und aus einem lauwarmen Gemisch von Aether und etwas Alkohol umkrystallisirt. Das Diamin scheidet sich zuerst ab, aus dem Filtrate erhält man *p*-Chloranilin. Die so gereinigte Diphenaminverbindung bildet lange, farblose Nadeln oder Lamellen und schmilzt bei 64—65°. Umkrystallisiren aus heissem Alkohol führt zur Zersetzung in die Componenten.

0,1852 g gaben 0,4044 CO₂ und 0,0837 H₂O.

0,3515 g „ 0,0359 AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}Cl_2N_2$	Gefunden
C	59,78	59,55
H	4,98	5,02
N	9,96	—
Cl	25,26	25,32

Von Blausäure wird die Verbindung momentan unter Aufkochen zerlegt. Nach kurzem Schütteln fallen prächtig schillernde Blättchen des Nitriles

aus. Schmelzp. 114,5°.

In quantitativer Ausbeute erhält man dieses Nitril bei Zugabe von Acetaldehyd zu einer ätherischen Lösung von p-Chloranilin und absoluter Blausäure. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich farblose, wasserklare Platten und Schollen. Die Verbindung ist löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Am schönsten erhält man sie aus Aether-Petroläther in sehr dünnen, rautenförmigen Blättchen vom Schmelzp. 114,5°. Beim Ueberschmelzen zersetzt das Nitril sich langsam unter Blausäureentwicklung.

0,1825 g gaben 26,5 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9N_2Cl$	Gefunden
N	15,52	15,67

*Monochloraldehyd und Anilin*⁴²⁾.

Die lockere Bindung des Chlors in diesem Aldehyd machten die Isolirung des wahrscheinlich primär entstandenen Diphenaminkörpers unmöglich. Bringt man neutral reagirenden, flüssigen Monochloraldehyd⁴³⁾ zu einer ätherischen Anilinlösung,

⁴²⁾ J. Berlinerblau und Polikiew stellten aus Dichloräther und Anilin eine *amorphe* Verbindung dar, welche sie für tertiär halten. Wien. Monatsh. 8, 187.

⁴³⁾ Dargestellt nach Natterer, Wien. Monatsh. 3, 446.

so tritt Erwärmung ein. Die Lösung begann sich nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz sehr bald zu bräunen und hatte nach mehreren Stunden eine geringe Menge grau-grüner, nadelförmiger, in Wasser löslicher Krystalle abgeschieden, die sich als das salzsaure Salz einer in derben Nadeln krystallisirenden, *chlorfreien* Base vom Schmelzp. 155° erwiesen. Diese wurde, da sie als wahrscheinliches Condensationsproduct der ursprünglich gebildeten Diphenaminverbindung kein directes Interesse bot, nicht weiter untersucht. Die später auftretenden Krystallisationen bestanden aus salzsaurem Anilin und die neben diesem verbleibenden braunen Schmierien entwickelten mit concentrirter Schwefelsäure Salzsäuregas und lieferten kein krystallisirtes Product. Auch die Umwandlung in wässriger Lösung schützt nicht vor Zersetzung. Die anfänglich weisse Ausscheidung war nach drei Stunden im Eisschranke zu einer schwarzen, krümeligen Masse geworden, welche mit Schwefelsäure Salzsäure entwickelte. Leicht wurde dagegen das Nitril aus Monochloraldehyd und Anilin erhalten bei Zugabe von Aldehyd zu einer mit Blausäure versetzten, ätherischen Anilininlösung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich prachtvolle Platten und Schollen und beim Umrühren erstarrte das Ganze. Das gelblich gefärbte Rohproduct wird aus warmem Alkohol in quadratischen, an den Ecken abgestumpften Tafeln erhalten; Schmelzp. $83-84^{\circ}$. Die Verbindung ist isomer mit dem aus p-Chloranilin und Acetaldehyd erhaltenen Nitril.

- I. 0,2054 g gaben 0,1617 AgCl.
 II. 0,2182 g „ 0,1732 AgCl.
 III. 0,1678 g „ 25 ccm Stickgas bei 23° und 719 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden		
$C_8H_9N_2Cl$		I.	II.	III.
Cl	19,69	19,46	19,62	—
N	15,52	—	—	15,84

Wenige Grade über dem Schmelzpunkt zersetzt sich dieses Nitril unter starker Blausäureentwicklung.

Monochloraldehyd und p-Chloranilin.

Die Substituenten im Amin verleihen dieser Diphenaminverbindung mehr Stabilität, so dass es gelang, die freie Base, wenn auch in schlechter Ausbeute, zu erhalten. Die Einwirkung der Componenten auf einander ist energisch. Beim Stehen über Nacht findet die vorerwähnte Umwandlung des primär gebildeten Diphenaminkörpers statt. Es schied sich eine beträchtliche Menge gelblicher, schillernder Krystallplättchen aus, die das salzsaure Salz einer bei 195° ohne Zersetzung schmelzenden, chlorhaltigen Base darstellen. Aus dem Filtrate vom salzsauren Salz erhält man dieselbe Base vom Schmelzpunkt 195° . Sie zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in kochendem Alkohol aus und krystallisirt in derben Prismen. Sie wurde nicht weiter untersucht⁴⁴⁾.

Auf folgende Weise wurde die Diphenaminverbindung, wenn auch in sehr geringer Menge, erhalten: Die Condensation wird in ätherischer Lösung in der Kälte ausgeführt. Nach dem

⁴⁴⁾ Möglicher Weise sind die erwähnten Basen vom Schmelzp. 155° und 195° ähnlich den von Boessneck (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1516; **19**, 365; **20**, 782) aus Chloral und secundären respective tertiären Aminen erhaltenen zusammengesetzt, indem an Stelle des ausgetretenen Chlors ein Aminrest getreten ist, etwa in folgender Weise:

P. Chautard hat aus Cyanaldehyd und Anilin eine Diphenaminverbindung in krystallisirtem Zustande erhalten (Compt. rend. **106**, 1167 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, Ref. 354). Derselbe Autor fand, dass Jodacetaldehyd, Jodpropionaldehyd und Jod-i-valeraldehyd mit Anilin ebenfalls krystallisirte Diphenaminverbindungen liefern (Ann. chim. phys. [6] **16**, 145 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, Ref. 561).

Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Filtriren wird mit einem Drittel Volumen Petroläther versetzt. Im Eisschranke bilden sich nun nach einigen Stunden prachtvolle, dicke, stark glänzende, an den Wänden anhaftende, rhombenförmige Krystalle, die hinreichend luftbeständig sind. Die Substanz schmilzt bei 78—79° ohne merkliche Zersetzung. Die erhaltene Menge reichte nur für eine Stickstoffbestimmung.

0,2730 g gaben 21 ccm Stickgas bei 18° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{13}N_2Cl_3$	
N	8,85	8,50

Lässt man das Reactionsproduct mehrere Tage in Aether-Petroläther stehen, in der Hoffnung, dass die Krystalle sich vermehren, so werden die ausgeschiedenen braun und verschmieren. Man findet zuletzt salzsaures p-Chloranilin und die erwähnten gelben Blättchen des salzsauren Salzes der Base vom Schmelzp. 195°.

Nitrilbildung wurde hier nicht beobachtet. Trotz Anwesenheit von Blausäure bildet sich die Diphenaminverbindung, deren weitere Zersetzung dadurch nicht aufgehalten wird, wie dies bei Anwendung von Monochloraldehyd und Anilin geschieht.

Dichloraldehyd und Anilin. Dichloräthylidendiphenamin.

In diesem Aldehyd scheinen die Chloratome schon ähnlich denen des Chlorals ziemlich fest gebunden zu sein, denn man erhält das Diphenaminproduct mit Anilin ohne Schwierigkeit und sogar ohne dass ein Verdünnungsmittel angewendet zu werden braucht. Nach einigen Stunden bilden sich in der Reactionsmasse einzelne, wohlausgebildete, rhombische Blättchen, welche allmählich zu dicken, anscheinend rhomboëdrischen, vollkommen wasserhellen Krystallen anwachsen. Mit ätherischer Lösung erhält man die Verbindung in sehr guter Ausbeute als schneeweisses Krystallpulver; Schmelzp. 70—71°. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Aether und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

0,2005 g gaben 0,4418 CO₂ und 0,0904 H₂O.

0,1838 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 21° und 727 mm Druck.

0,5120 g „ 0,5196 AgCl.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ Cl ₂	Gefunden
C	59,86	60,09
H	4,98	5,01
N	9,96	9,99
Cl	25,20	25,11

Beim Liegen an der Luft nimmt die Verbindung nach einigen Tagen braune Farbe an, ohne die Gestalt zu verlieren. Kochen mit Alkohol führt theilweise Zersetzung unter Isonitrilbildung herbei. Auch dieses Diamin wird durch Blausäure nicht verändert, so dass es sich auch in deren Gegenwart bilden kann.

Chloral und Anilin. Trichloräthylidendiphenamin.

Das Trichloräthylidendiphenamin wurde nach der Vorschrift von Wallach⁴⁵⁾ dargestellt. Es ist bemerkenswerth, dass man auch dieses beständigste der bisher erhaltenen substituirten Diamine ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels leicht in krystallisirtem Zustande erhält. Ich bekam es aus einem kalten Gemische von Aether und wenig Alkohol in sehr grossen, derben Prismen vom Schmelzp. 107,5°.⁴⁶⁾

0,2470 g gaben 0,4830 CO₂ und 0,0986 H₂O.

0,1459 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 19° und 722 mm Druck.

0,3725 g „ 0,5096 AgCl.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ Cl ₃	Gefunden
C	53,24	53,31
H	4,13	4,43
N	8,90	8,93
Cl	33,71	33,83

Man erhält die Verbindung auch durch Zusammenbringen der Lösungen von Anilin und Chloralhydrat in Wasser, oder durch Zusammenschmelzen von Chloralhydrat mit Anilin auf dem Wasserbade.

⁴⁵⁾ Diese Annalen **173**, 275.

⁴⁶⁾ Wallach giebt 100–101° an.

Die Bildung einer tertiären Verbindung wurde weder beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen der Componenten für sich oder in essigsaurer, noch auch in alkalischer Lösung nach Geigy beobachtet. Oefteres Umkrystallisiren führt zur theilweisen Zersetzung; ebenso längeres Liegen an der Luft und am Lichte; man erkennt dies an der Gelbfärbung des Productes und dem Auftreten von Isonitril. Destilliren im Vacuum und mit Wasserdampf verändert das Trichloräthylidendiphenamin nicht.

Die Frage nach der basischen Natur des Diamins berührte zuletzt H. Schiff, dessen Schüler D. Amato ⁴⁷⁾ nachgewiesen haben will, dass diese Base sich im trocknen Zustande, in wenig Wasser suspendirt, oder auch in Aether gelöst, mit einem Molekül Salzsäure zu einem krystallinischen, unzersetzt flüchtigen Salz verbindet, dessen alkoholische Lösung mit alkoholischem Platinchlorid einen goldgelben, krystallinischen Niederschlag eines 19 pC. Platin enthaltenen Platinates liefert. Dieses salzsaure Salz könne in trockenem Zustande noch ein zweites Molekül Salzsäure aufnehmen, das oberhalb 60° sich wieder abtrenne. Das einfach saure Salz schmelze bei 196°.

Obwohl schon die Unbeständigkeit der nicht substituirten Diphenaminverbindungen gegen Mineralsäuren hervorgehoben worden und die basische Natur bei den substituirten Producten dieser Art noch weniger wahrscheinlich ist, glaubte ich doch auf die Ausführungen D. Amato's eingehen zu müssen, um deren Richtigkeit zu prüfen. Da nun das salzsaure Anilin bei 196° schmilzt und bekanntlich in nicht ganz trockenem Zustande Salzsäure zurückhält, so konnte man von vornherein schon gegen die Angaben Amato's Misstrauen hegen. Die folgenden Versuche beweisen denn auch die Richtigkeit der Annahme Wallach's, dass das Trichloräthylidendiphenamin *keinen* basischen Charakter besitzt.

Trockne Salzsäure in die ätherische oder benzolische Lösung desselben geleitet, fällt ein Salz vom Schmelzp. 196°, dessen

⁴⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 198.

wässrige Lösung mit Alkali versetzt, Anilin abscheidet und das mit Platinchlorid ein goldgelbes, krystallinisches Platinat vom Schmelzp. 245⁰ lieferte.

0,7180 g gaben 0,2322 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$	
Pt	32,68	32,33

Das Platinat war also Anilinplatinat und das Diamin ist daher durch die Salzsäure zersetzt worden.

Die alkoholische wie die ätherische Lösung der Verbindung gaben mit alkoholischen Platinchlorid dasselbe Platinat vom Schmelzp. 245⁰.

0,8464 g gaben 0,2752 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$	
Pt	32,68	32,51

Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure löst sich der Körper langsam auf, bald aber erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, von dem eine Probe nach dem Waschen mit Aether und Trocknen den Schmelzp. 196⁰ hatte, also salzsaures Anilin war. Damit dürfte die Frage nach der basischen Natur des Trichloräthylidendiphenamins beantwortet sein.

Chloral reagirt nicht mit wässrigen Lösungen von salzsaurem Anilin. Durch Verdunsten der Lösungen erhält man einen hellgrünen, krystallinischen Rückstand, der mit Aether gewaschen, weiss wird und reines, salzsaures Anilin ist.

Obwohl es kaum zweifelhaft ist, dass der Bildung des Trichloräthylidendiphenamins die der additionellen Verbindung⁴⁸⁾

vorausgeht, konnte diese wegen ihrer geringen Neigung zum Krystallisiren nicht isolirt werden. Bringt man ätherische

⁴⁸⁾ Ausser den bereits erwähnten von Jacobsen erhaltenen Additionsproducten von Chloral mit Säureamiden sind noch folgende Verbindungen dieser Art dargestellt: Hantzsch erhielt bei der Einwirkung von Chloral auf Hydroxylamin unter Anderem die Ver-

Lösungen gleicher Moleküle Anilin und Chloral unter Kühlung zusammen, so bemerkt man keine Ausscheidung von Wasser. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum **erhält** man einen klaren, fast farblosen Syrup, der trotz öfteren Umrührens nicht krystallisirte. Die Analyse desselben konnte keine Entscheidung über seine Zusammensetzung bringen. Folgende Versuche beweisen jedoch, dass das Additionsproduct vorlag:

1) Nach achttägigem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte das Oel allmählich und bildete schliesslich eine steinharte Masse. Die Exsiccatorglocke war mit Chloraldämpfen angefüllt. Die aus Aether umkrystallisirte Masse schmolz bei 107,5°.

2) Beim Destilliren im Vacuum tritt Stossen in Folge sich ausscheidenden Wassers ein.

3) Erhitzt man das Oel bis zum Aufkochen und entfernt es dann aus der Flamme, so siedet es weiter, trübt sich und erstarrt bald zu Krystallen vom Schmelzpt. 107,5°. Das erwähnte Oel ist demnach wohl das Additionsproduct mit geringen Verunreinigungen.

Das Diamin wird weder in ätherischer Lösung noch im Rohre bei 100° durch Blausäure verändert und es entsteht daher auch bei deren Gegenwart. Die Acylirung des Trichloräthylidendiphenamins gelang weder nach den älteren Methoden, noch nach der neueren vielfach mit Erfolg angewendeten Methode von Deninger.

bindung $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)NH}_2$ (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 702) und früher schon aus m-Amidobenzoessäure und Benzaldehyd das Product

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3521). G. Rohde erhielt aus Benzaldehyd und p-Nitroanilin das Additionsproduct

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2053). W. Saulmann stellte das Additionsproduct aus Amidoazobenzol und Propylaldehyd dar (Inaug.-Dissert., Erlangen 1896).

Chloral und p-Toluidin.

a. *Additionsproduct.* Beim p-Toluidin gelang es leicht, das primäre Product der Reaction mit Chloral in krystallisirter Form zu erhalten: Man bringt ätherische Lösungen von je einem Molekül der Componenten unter Eiskühlung zusammen und lässt den Aether langsam verdunsten. Man erhält so eine Krystallmasse von farblosen Tafeln und Schollen, welche in Alkohol und Aether im Gegensatze zum Diphenaminproducte sehr leicht löslich ist.

Die Reinigung erfolgt durch Absaugen, Decken mit einem Gemisch von Aether und wenig Petroläther, Auflösen des Rückstandes in Aether und Fällern mit Petroläther. Man erhält so farblose, mikroskopische Blättchen vom Schmelzp. 75°.

0,2276 g gaben 0,3556 CO₂ und 0,0818 H₂O.

0,1335 g „ 7 cem Stickgas bei 17,5° und 725 mm Druck.

0,6070 g „ 1,0290 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	Cl ₃ C·CHOH·NHC ₆ H ₄ CH ₃	
C	42,43	42,56
H	3,92	3,90
N	5,50	5,79
Cl	41,84	42,20

Es war also das Additionsproduct entstanden. Hieraus erhält man den schon von Wallach⁴⁹⁾ dargestellten Körper:

1) Bei längerem Stehen an der Luft. Das Zwischenproduct nimmt eine röthliche Färbung an und wird undurchsichtig. Es löst sich dann nur schwer in Alkohol; die erhaltenen Krystalle schmelzen bei 115°.

2) Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen tritt Rothfärbung ein, die Glocke ist mit Chloraldämpfen erfüllt.

3) Beim Uberschmelzen unter Wasserabscheidung.

4) Bei kurzem Erhitzen mit Wasser.

⁴⁹⁾ Diese Annalen **173**, 274 ff. und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 251.

Das Additionsproduct stellt man bequem dar durch Zusammenschmelzen der Componenten auf dem Wasserbade. Sobald sich alles gelöst hat, giesst man aus und krystallisirt aus kaltem Aether-Alkohol um.

b. *Trichloräthyliden-p-ditolamin*. Das nach Wallach erhaltene Condensationsproduct krystallisirt auf Zusatz einer geringen Menge Alkohol rasch sehr schön. Durch Waschen mit kaltem Wasser erhält man das Diamin rein weiss. Schmelzpunkt 115° . Es stellt bei langsamem Verdunstenlassen einer ätherisch-alkoholischen Lösung prachtvolle, glasglänzende, 1 cm lange Säulen dar.

I. 0,1446 g gaben 0,2976 CO_2 und 0,0694 H_2O .

0,2494 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 19° und 721 mm Druck.

0,5307 g „ 0,6705 AgCl.

II. 0,4837 g „ 0,6017 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	55,89	56,12	—
H	4,94	5,03	—
N	8,15	8,29	—
Cl	31,00	31,31	30,80

Diese Diphenaminverbindung ist in Aether schwerer löslich als das Anilinderivat und wie dieses in Alkohol schwer löslich; öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol führt theilweise Zersetzung unter Isonitrilbildung herbei. Essigsäureanhydrid liefert p-Acettoluid, Schmelzp. 147° , ⁵⁰⁾ charakteristisch durch seinen Dimorphismus ⁵¹⁾. Benzoylchlorid liefert Benzoyl-p-toluidin, Schmelzp. 158° . ⁵²⁾ Das Trichloräthyliden-p-ditolamin ist keine Base.

Mit concentrirter Salzsäure erhält man auch in der Kälte salzsaures p-Toluidin, Schmelzp. 238° .

⁵⁰⁾ Hübner und Wallach, diese Annalen **154**, 302.

⁵¹⁾ Panebianco J. 1878, Seite 678.

⁵²⁾ Hübner, diese Annalen **208**, 310 und Wallach, diese Annalen **214**, 217.

Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ätherische oder benzolische Lösungen liefert das gleiche Resultat.

Aus der alkoholischen Lösung fällt Platinchlorid ein in goldgelben, sechseckigen Blättchen krystallisirendes, wasserfreies Platinat. Es ist p-Toluidinplatinat.

0,6007 g gaben 0,1977 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_4CH_2NH_2HCl)_2PtCl_4$	
N	31,21	31,14

Wässrige Lösungen von Chloralhydrat und salzsaurem p-Toluidin reagiren nicht aufeinander. Von Blausäure wird das Diamin nicht zersetzt.

Chloral und p-Nitroanilin.

a. *Additionsproduct.* Gut gekühlte, ätherische Lösungen der Componenten werden im molekularen Verhältniss zusammengebracht. Es scheiden sich im Verlaufe eines Tages bräunliche, amorphe Verunreinigungen aus, von denen abfiltrirt wird. Wenn die Lösung weiterhin klar bleibt und rein gelb erscheint, lässt man den Aether langsam verdunsten. Die hinterbleibende, goldgelbe Krystallmasse wird durch Bespritzen mit einem Gemisch aus viel Petroläther und wenig Aether auf Tellern rein schwefelgelb erhalten. Nach dem Lösen in kaltem Aether und Zusatz von etwas Alkohol beginnt das Additionsproduct beim langsamen Verdunsten im bedeckten Becherglase in wohlausgebildeten, rhombenförmigen Krystallen, die sich später zu Rosetten vereinigen, auszukrystallisiren. Es ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Petroläther und schmilzt bei 128°.

I. 0,2224 g gaben 0,2766 CO₂ und 0,0590 H₂O.

0,1477 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 21° und 718 mm Druck.

0,2859 g „ 0,4239 AgCl.

II. 0,1218 g „ 11,05 ccm Stickgas bei 19,5° und 718 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{CCl}_3\text{-CHOHNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$		I.	II.
C	33,62	33,90	—
H	2,45	2,94	—
N	9,80	10,07	9,81
Cl	37,30	36,97	—

Dieses Additionsproduct ist beständiger als das aus p-Toluidin und Chloral, es hält sich im Exsiccator über Chlorcalcium monatelang unverändert. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, besonders aus warmem Alkohol, aber zersetzt es sich allmählich vollständig, so dass man zuletzt die bekannten Krystalle des p-Nitroanilins vom Schmelzp. 147° erhält. Das Erhitzen über den Schmelzpunkt führt zur Bildung des Diamins. Bei $130\text{--}135^\circ$ tritt Gasentwicklung (Wasserdampf) ein. Erhöht man nun die Temperatur nicht weiter, so erstarrt die Masse und schmilzt dann erst bei 218° unter Zersetzung.

b. *Trichloräthyliden-p-nitrodiphenamin*. Es hat den Schmelzpunkt 218° . Einige Grade darüber tritt Zersetzung ein. Dieses Diamin ist unlöslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, kann nur durch Kochen mit Nitrobenzol in Lösung gebracht werden und ist demnach der unlöslichste aller bisher bekannt gewordenen Diphenkörper.

Seine Darstellung erfolgt am schnellsten durch Eintragen von fein gepulvertem p-Nitroanilin in Chloral und Erhitzen am Rückflusskühler. Nach etwa 20 Minuten ist die Umwandlung der Base in ein voluminöses, hellgelbes Pulver vollzogen. Man saugt den dicken Brei ab, wäscht mit Alkohol nach und kocht zuletzt damit, bis er farblos bleibt. Man erhält so ein zartes, schwefelgelbes, aus kurzen, mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver vom Schmelzp. 218° .

0,1333 g gaben 0,2036 CO_2 und 0,0353 H_2O .

0,1560 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 15° und 716 mm Druck.

0,5064 g „ 0,5310 AgCl.

Diphenaminverbindungen aliphatisch

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_4O_4Cl_3$	Gefunden
C	41,43	41,63
H	2,73	2,90
N	13,81	13,96
Cl	26,26	25,98

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man p-Nitroacetanilid ⁵³⁾, Schmelzp. 207°; Benzoylchlorid löst das Diamin in der Wärme, beim Erkalten krystallisirt Benzoyl-p-nitroanilin, Schmelzp. 199°. ⁵⁴⁾ Durch concentrirte Salzsäure tritt erst beim Erwärmen Spaltung ein. Die Verbindung besitzt also eine bemerkenswerthe Beständigkeit und ist nicht basisch. Sie wird von Blausäure nicht zersetzt.

Chloral und m-Chloranilin.

Trichloräthyliden-m-chlordiphenamin.

Die Reaction zwischen beiden Körpern ist ausserordentlich energisch. Schon aus ätherischen Lösungen und in der Kälte erhält man das Diamin. Das Additionsproduct konnte nicht isolirt werden. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende bräunliche Oel erstarrt, mit etwas Alkohol angerührt, sehr bald krystallinisch. Durch Absaugen, Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sehr feine, kurze Nadeln vom Schmelzp. 89°. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Aether, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol.

0,1947 g gaben 0,3120 CO₂ und 0,0589 H₂O.

0,2182 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 19° und 727 mm Druck.

0,3002 g „ 0,5527 AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2Cl_5$	Gefunden
C	43,69	43,70
H	2,86	3,36
N	7,28	7,37
Cl	46,16	45,94

⁵³⁾ Nölting und Collin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 262.

⁵⁴⁾ Hübner und Mears, diese Annalen **208**, 296.

Die Verbindung ist sehr beständig. Sie verändert sich beim Liegen an der Luft nicht, wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt, geht mit Wasserdampf über und lässt sich längere Zeit mit wässrigen Alkalien kochen, ohne stärkere Zersetzung zu erleiden. Beim Destilliren zerfällt sie. Mit Essigsäureanhydrid erhält man Acetyl-m-chloranilin, Schmelzp. 72,5°. ⁵⁵⁾ Dieses Diamin ist natürlich auch keine Base mehr. Es bildet sich auch bei Gegenwart von Blausäure.

Chloral und p-Chloranilin.

Beide Körper wirken äusserst heftig auf einander ein. Ein Additionsproduct konnte deshalb auch hier nicht erhalten werden. Versetzt man zwei Moleküle p-Chloranilin ⁵⁶⁾ mit einem Molekül Chloral, so tritt bedeutende Erwärmung und Wasserbildung ein. Nach kurzem Erhitzen ausgegossen, erstarrt das Product momentan. Die harte, krystallinische Masse wird mit kaltem Alkohol angerieben und durch Absaugen rein weiss erhalten. Aus warmem Alkohol erhält man glasglänzende, kurze Prismen vom Schmelzp. 143°. Dieses Diamin ist in kaltem Alkohol und Aether sehr schwer, in Chloroform und Benzol leichter löslich.

0,0972 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 18° und 726 mm Druck.

0,2075 g „ 0,0956 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{11}N_2Cl_5$	
N	7,28	7,29
Cl	46,16	46,07

Diese Diphenaminverbindung ist noch beständiger als die vorige. Seit vier Jahren hat sie sich unverändert erhalten. Kochen mit wässrigen Alkalien verändert sie kaum merklich, beim Destilliren aber zerfällt sie. Sie entsteht auch bei Gegenwart von Blausäure.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid tritt Spaltung wie bei den übrigen Diaminen ein. Man erhält p-Chloracetanilid.

⁵⁵⁾ Beilstein und Kurbatow, diese Annalen **182**, 104.

⁵⁶⁾ Dargestellt nach N. O. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1226.

N. O. Witt⁵⁷⁾ giebt für diese von ihm dargestellte Verbindung den Schmelzp. 162° an. Das erhaltene Product schmolz aber bei 177°. Das zur Controle aus reinem p-Chloranilin hergestellte Acetylderivat hatte den gleichen Schmelzpunkt⁵⁸⁾.

Chloral und 1,2,4-Dichloranilin.

Trichloräthyliden-dichlordiphenamin.

1,2,4-Dichloranilin, dargestellt nach N. O. Witt⁵⁹⁾, reagirt sehr energisch mit Chloral. Trägt man die berechnete Menge Chloral in die fein gepulverte Base ein, so tritt Lösung unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung ein. Das Oel erstarrt beim Ausgießen. Durch kurzes Aufkochen mit Alkohol erhält man ein weisses, glitzerndes Krystallpulver. Der Körper ist schwerer in Alkohol löslich als die vorher erwähnten Derivate der beiden Monochloraniline. Auch in kaltem Aether ist er sehr schwer löslich. Aus einer solchen Lösung erhielt ich bei langsamem Verdunsten prachtvolle, diamantglänzende Krystalle bis zu Linsengrösse, die sich seit vier Jahren unverändert erhalten haben. Schmelzp. 144°.

0,3233 g gaben 0,4385 CO₂ und 0,0665 H₂O.

0,2563 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 19,5° und 716 mm Druck.

0,3344 g „ 0,7305 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₉ N ₂ Cl ₇	
C	37,11	36,98
H	1,98	2,28
N	6,18	6,30
Cl	54,70	54,63

Diese Verbindung ist noch beständiger als die vorige; sogar bei lange andauerndem Kochen mit alkoholischer Kalilauge tritt nur schwacher Geruch nach Isonitril auf. Der grösste Theil kann unverändert zurückgewonnen werden. Damit stimmt

⁵⁷⁾ loc. cit.

⁵⁸⁾ Beilstein und Kurbatow geben ihn zu 172,5° an, diese Annalen **182**, 98.

⁵⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1226. Schmelzpunkt 63°.

überein, dass sie bei halbstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert bleibt. Das nach dem Entfernen des Anhydrids zurückbleibende krystallisirte Product schmolz bei 144°.

0,2252 g gaben 12,7 cem Stickgas bei 18° und 729 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_9N_2Cl_7$	
N	6,18	6,28

1,2,4,6-Trichloranilin reagirt nicht mehr mit Chloral. Die Lösung der Base in Chloral wurde zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten oder rascher beim Eingiessen in Wasser erstarrt die Masse. Durch Umkrystallisiren aus warmem Aether-Alkohol erhält man die charakteristischen, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen, langen Nadeln des unveränderten Trichloranilins vom Schmelzp. 77,5°.

0,1699 g gaben 11 cem Stickgas bei 18° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4NCl_3$	
N	7,14	7,27

Ebenso wenig reagirt das symmetrische Dichlornitroanilin⁶⁰⁾. Es löst sich erst nach langem Kochen in einem Ueberschusse von Chloral. Beim Erkalten krystallisirt es alsbald in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 189—190°. Das aus heissem Alkohol umkrystallisirte Product ergab folgende Analysenwerthe:

0,1700 g gaben 20,8 cem Stickgas bei 18° und 726 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_4N_2O_2Cl_2$	
N	13,55	13,56

⁶⁰⁾ Dargestellt nach N. O. Witt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 144.