Einwirkung von Aethylendiamin auf Nitrophenole, deren Aether und corresp. Halogenverbindungen;

von

Dr. K. Jedlicka.¹⁾

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks und einwerthiger primärer Amine auf Phenole, Nitrophenole und deren Aether sowie auf aromatische Nitrohalogenkohlenwasserstoffe sind zahlreiche Mittheilungen gemacht worden.

Viel weniger untersucht ist das Verhalten der letzteren Körper zu den mehrwerthigen aliphatischen und aromatischen Aminen.

Namentlich aussichtsvoll schienen Versuche mit dem Aethylendiamin zu sein, welches sich durch hochgradige Alkalescenz auszeichnet und auch den Vorzug hat, den relativ leicht zugänglichen Stoffen anzugehören.

Auf den Wunsch von Hrn. Prof. V. Merz habe ich einen Theil der hier gegebenen Aufgabe übernommen, und es sind nachfolgend genannte Stoffe auf ihr Verhalten zu Aethylendiamin (75proc. Präparat) untersucht worden:

- a) o-Nitrophenol, o-Nitranisol und o-Bromnitrobenzol.*
- b) p-Nitrophenol, p-Nitranisol und p-Bromnitrobenzol.
- c) Dinitrophenol, Dinitranisol und Dinitrobrombenzol.
- d) Dinitrotertiärbutylphenol und dessen Methyläther.
- e) Pikrinsäure, Pikrinsäure-Methyläther und Pikrylchlorid.

a) o-Nitrophenol und Aethylendiamin.²⁾

5 Grm. o-Nitrophenol (2 Mol.) und 3 Grm. Aethylendiamin (theoretisch verlangt ca. 1,4 Grm. 75proc. Diamin) wurden im Rohr 10 Stunden lang auf 180°—190° erhitzt. Rohrinhalt eine schwarze Masse, welcher Alkohol nur

¹⁾ Auszug der Inaugural-Dissertation des Verfassers; Zürich 1891.

²⁾ Das bei den verschiedenen Versuchen angewandte Aethylendiamin enthielt 75% wasserfreie Base. Alle Angaben beziehen sich auf die wasserhaltige Verbindung, was hier ausdrücklich hervorgehoben sein soll.

194 Jedlicka: Einw. v. Aethylendiamin a. Nitrophenole etc.

schmierige, dunkle Stoffe entzog. Nicht löslich ein kohleartig aussehender Rückstand.

Bei einem weiteren Versuch wurde nur auf 170° erhitzt. Nach 8 Stunden war das meiste o-Nitrophenol noch unverändert; bei längerem Erhitzen entstand wieder kohleartige Substanz, ohne dass die Reaction im gewünschten Sinne verlaufen wäre. Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin liess sich auch nicht spurenweise nachweisen.

o-Nitranisol und Aethylendiamin.

Leichter als auf o-Nitrophenol wirkt das Aethylendiamin auf dessen Methyläther ein. Bekanntlich beobachtet man für Ammoniak das umgekehrte Verhalten.

5 Grm. o-Nitranisol wurden mit 3 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,3 Grm.) 10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete nun eine braunschwarze und anscheinend krystallinische, mit hübschen, rothbraunen Nadelchen durchsetzte und von dunkelbrauner Flüssigkeit umgebene Masse. Beim Auskochen mit Alkohol blieben die Nadelchen im Rückstand. Dieselben schmolzen bei 190° und lieferten nach dem Umlösen aus heissem Benzol bei ihrer Analyse auf die empirische Formel, $C_{14}H_{14}N_4O_4$, stimmende Werthe.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:	
Kohlenstoff	55,62	55,35	— %
Wasserstoff	4,63	4,93	— „
Stickstoff	18,54	18,98	18,70 „

Die Reaction war somit in erwarteter Weise verlaufen, unter Bildung von Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin:

Der neue Dinitrokörper ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, wenig löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol, aus welchem Lösungsmittel kleine, orangerothe, verfilzte Nadelchen auskrystallisiren, die constant bei 190° schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt er sich, jedoch ohne Verpuffung.

Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug ca. 1 Grm. oder 20% vom Gewicht des angewandten Methyläthers. Die

Hauptmenge des Ausgangsmaterials war unverändert geblieben und fand sich im oben erwähnten heissen, alkoholischen Auszug.

Versuche mit einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen o-Nitranisol und Aethylendiamin (d. h. mit noch stärker überschüssigem Diamin), unter 4—8stündigem Erhitzen auf 160°—170°, lieferten Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin, ohne dass sich kohleartige Substanz, wie beim ersten Versuche, nebenbei bildete. Die Ausbeute an Dinitroverbindung liess aber wiederum viel zu wünschen übrig.

Beim Erhitzen der Ausgangsstoffe mit Weingeist (je 5 Grm. und 10 Ccm. Weingeist) erhöhte sich die Ausbeute an Dinitrodiamin nicht, sondern nahm im Gegentheil beträchtlich ab.

o-Bromnitrobenzol und Aethylendiamin.

Alkoholisches Ammoniak reagirt auf o-Bromnitrobenzol¹⁾ bei 180°—190°, Anilin²⁾ schon auf dem Wasserbad. Daher hatte es Interesse, das Verhalten auch des Aethylendiamins gegen obige Verbindung kennen zu lernen.

Bevor ich jedoch auf diese Versuche eingehe, gedenke ich zunächst der Darstellung des o-Bromnitrobenzols.

In der Literatur findet sich immer die Angabe, dass beim Nitriren von Brombenzol mit concentrirter Salpetersäure die o-Nitroverbindung nur in kleiner Menge entstehe. Es gelang mir aber durch Nitriren in der Kälte, unter Anwendung von Schnee und Kochsalz, wobei die Temperatur der Reactionsmasse nie über -10° stieg, die Ausbeute an o-Bromnitrobenzol bis auf 40% und 50% von derjenigen an Bromnitroverbindungen überhaupt zu erhöhen. Ich habe ferner versucht, das Brombenzol in einer Mischung von festem Kohlendioxyd und Aether zu nitriren. Die Temperatur der Salpetersäure betrug so ca. -40°—50°; nun fand jedoch absolut keine Reaction statt. Diese begann erst bei Unterbrechung der Kühlung, dann allerdings unter plötzlicher starker Erwärmung und Verschlechterung der Ausbeute an o-Bromnitrobenzol.

¹⁾ Waleker u. Zincke, Ber. 5, 114.

²⁾ Schöppf, das. 22, 904.

Zur Darstellung dieser Verbindung dürfte sich daher die Einhaltung einer Temperatur von ca. -10° als am geeignetsten erweisen.

o-Bromnitrobenzol und Aethylendiamin wirken auf dem Wasserbade auch beim anhaltenden Erhitzen weder direct noch in alkoholischer Lösung auf einander ein. Daher ist unter Verschluss zu arbeiten.

5 Grm. o-Bromnitrobenzol und 6 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,98 Grm.) wurden 8 Stunden lang auf 120° — 130° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand nun aus einer dunkelrothbraunen bis orangerothern, krystallinischen Masse, umgeben von brauner Flüssigkeit (Aethylendiamin), nebst ziemlich viel öligter Substanz, die sich später als unverändertes o-Bromnitrobenzol erwies. Es wurde nun mit Wasser ausgekocht zur Beseitigung von bromwasserstoffsauerm Aethylendiamin, nachher successive mit Alkohol und Aether extrahirt, in welchen Solventien das o-Bromnitrobenzol sich löste, das übrigens nur durch wiederholtes längeres Auskochen mit Aether vollständig entfernt werden konnte. Zur vollständigen Reinigung wurde schliesslich die rückständige Verbindung aus heissem Benzol umkrystallisirt und so in Form orangerother, verfilter Nadelchen erhalten, die bei 189° — 190° schmolzen. Ausbeute ca. 0,8 Grm. = 16% vom Gewicht des o-Bromnitrobenzols.

Ausser durch den Schmelzpunkt wurde die Verbindung auch noch durch eine Stickstoffbestimmung als Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin identificirt.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	18,54	18,62 %.

Da die Reaction in angeführtem Versuche nur eine theilweise war, wie das Vorhandensein von viel unverändertem o-Bromnitrobenzol bewies, wurde derselbe mit einem grossen Ueberschuss an Aethylendiamin wiederholt. (Angewandt 5 Grm. Bromnitrobenzol und 10 Grm. Aethylendiamin.) Die Ausbeute an Nitroamin blieb jedoch dieselbe. Erhitzen auf 160° lieferte auch kein besseres Ergebniss. Nun versuchte ich die Reaction durch den Zusatz von Alkohol zu begünstigen.

5 Grm. o-Bromnitrobenzol, 6 Grm. Aethylendiamin und 10 Ccm. Alkohol wurden 4 Stunden lang auf 120° — 130° erhitzt. Einwirkung beinahe Null. Nach weiteren 4 Stunden

unter Steigerung der Temperatur auf 140° bildete der Rohrinhalt eine rothbraune Flüssigkeit, durchsetzt von orangerothern, nadelförmigen Krystallen. Der grösste Theil des o-Bromnitrobenzols war jedoch noch unverändert geblieben. Ausbeute an Nitroamidoverbindung war ca. 0,5 Grm.

Mehrfach abgeänderte Versuche zur Gewinnung des Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamins aus einer Mischung von o-Nitroanilin und Aethylenbromid sind erfolglos verlaufen. Die beiden Körper reagirten kaum unterhalb 150° und beim anhaltenden Erhitzen auf höhere Temperatur entstanden dunkle, unerfreuliche Stoffe.

Hier sei gleich auch erwähnt, dass mit dem p-Nitranilin statt der isomeren o-Nitroverbindung sonst ganz ähnlich vorgenommene Versuche nicht förderlicher ausgefallen sind. —

Dagegen haben schon vor längerer Zeit Gattermann und Hager¹⁾ das Di-m-Nitrodiphenyläthylendiamin durch Erhitzen einer Mischung vom m-Nitranilin und Aethylenbromid unschwer darstellen können.

(Zu Versuchen, um das Di-o- und Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin nach oben angestrebtem Verfahren, jedoch unter Hinzunahme von unorganischen Basen zu erhalten, hat sich leider nicht mehr die Zeit gefunden).

Der Löslichkeitsverhältnisse des Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamins in den chemisch indifferenten, üblichen Solventien habe ich bereits gedacht. Es hat schwach basische Eigenschaften und löst sich daher nur in concentrirten Mineralsäuren. Wasser fällt die ursprüngliche Verbindung wieder aus in orangegelben Flocken, die, getrocknet, noch den Schmelzp. 189°—190° zeigen.

Acetylchlorid, sowie Benzoylchlorid wirken auf die Verbindung beim Erwärmen leicht ein unter Bildung eines Diacetyl-, resp. Dibenzoylderivats.

Diacetyldi-o-Nitrodiphenyläthylendiamin,

Wird Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, so entweicht

¹⁾ Ber. 17, 778.

198 Jedlicka: Einw. v. Aethylendiamin a. Nitrophenole etc.

alsbald Chlorwasserstoff und gleichzeitig tritt Lösung ein. Nach beendigter Reaction giesst man in Wasser, wobei die gebildete Acetylverbindung in schwach gelblich gefärbten Flocken ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol kann sie leicht rein erhalten werden in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Prismen, welche einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen und bei 215° — 216° schmelzen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ebenso in heissem Benzol.

Der Stickstoffbefund stimmte genügend auf das erwartete Diacetyl-di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_6$:	Gefunden:
Stickstoff 14,51	15,00 %.

Dibenzoyldi-o-Nitrodiphenyläthylendiamin,

Benzoylchlorid wirkt auf das Dinitrodiamin ungefähr so ein wie das Chloracetyl. Schliesslich ist das überschüssige Säurechlorid durch warme Sodalösung entfernt worden.

Der rückständige Körper krystallisirt nur schlecht und scheidet sich aus seinen Lösungen zuerst immer in syrupartigen Tröpfchen aus, um erst nach einiger Zeit zu erstarren. Am besten wird in heissem Benzol gelöst. Die beim Verdunsten erhaltene zähflüssige Masse erstarrt allmählich und bildet nach dem Zerkleinern ein weisses bis schwach gelbliches Pulver vom Schmelzp. 218° — 220° . Löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in heissem.

Der gefundene Stickstoffgehalt entspricht der Formel $C_{28}H_{22}N_4O_6$.

Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff 10,98	11,00 %.

b) p-Nitrophenol und Aethylendiamin.

5 Grm. p-Nitrophenol und 3 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,4 Grm.) wurden im Rohr 14 Stunden lang auf 180° und, da eine irgendwie erhebliche Reaction offenbar nicht erfolgt war, noch 6 Stunden lang auf 240° erhitzt. Rohrinhalt eine vollkommen schwarze, kohleartig aussehende Masse, welcher mit

Alkohol nur braune, syrupöse Produkte nebst unverändertem p-Nitrophenol zu entziehen waren. Ich habe den Rückstand mit Nitrobenzol ausgekocht, filtrirt und das Filtrat mit Aether versetzt, wobei braune Flocken ausfielen, die durch Wiederholung dieses Verfahrens gereinigt werden konnten und getrocknet ein gelbbraunes Pulver bildeten, vom Schmelzpunkt 216° — 217° .

Da die Ausbeute nur äusserst gering ausfiel (ca. 0,05 Grm.), so versuchte ich, dieselbe durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Aethylendiamin zu erhöhen.

5 Grm. p-Nitrophenol und 5 Grm. Aethylendiamin sind mehrere Stunden lang auf 160° — 170° und schliesslich 6 Stunden lang auf 190° — 200° erhitzt worden. Das Reactionsprodukt ist eine feste, strahlig krystallinische Masse von gelblicher Farbe, durchmischt mit sandartig aussehenden, intensiv gelbbraunen Körnchen, die beim Behandeln mit heissem Alkohol als unlösliches, gelbes Pulver zurückblieben. In der alkoholischen Lösung fanden sich nur unverändertes p-Nitrophenol und Aethylendiamin. Die Ausbeute an obigem pulverigen Körper war nicht reichlicher als vordem. Sein Schmelzp. (216° — 217°) sowie die anderen Eigenschaften lassen, auf Grund nachfolgender Mittheilungen, schliessen, dass Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin entstanden war.

Relativ bessere Resultate erzielte ich mit einer Mischung aus:

p-Nitranisol und Aethylendiamin.

5 Grm. des Methyläthers und 3 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,3 Grm.) wurden 6 Stunden lang auf 160° — 170° erhitzt. Der Rohrinhalt ist eine kompakte, krystallinische, schwarze Masse. Kein Druck vorhanden. Es wurde mit Alkohol ausgekocht, wodurch braune Produkte in Lösung gingen. Der pulverige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht lösliche Rückstand liess sich aus heissem Nitrobenzol umlösen, wobei kleine Kryställchen erhalten wurden, die sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als zu Büscheln vereinigte Nadelchen von gelbbrauner Farbe erwiesen. Schmelzp. 216° . Ausbeute 0,7 Grm. = 14% vom Gewicht des angewandten Nitranisols.

200 Jedlicka: Einw. v. Aethylendiamin a. Nitrophenole etc.

Der Stickstoffbefund stimmte auf die Formel des Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamins: $C_6H_4(NH.C_6H_4.NO_2)_2$.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
Stickstoff	18,54	18,10 %.

Die Dinitroverbindung ist so gut als unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol. Schmelzpunkt bereits mitgetheilt. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie ohne Verpuffung. Ihre basischen Eigenschaften sind fast Null. Sie löst sich allerdings in conc. Säuren, fällt aber auf Wasserzusatz unverändert aus.

Wie bei der Darstellung des Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamins, so versuchte ich auch hier durch Anwendung des entsprechenden Bromnitrobenzols eine bessere Ausbeute zu erzielen.

p-Bromnitrobenzol und Aethylendiamin.

3 Grm. p-Bromnitrobenzol und 3 Grm. Aethylendiamin (Theorie 1,18 Grm.) wurden im Rohr 8 Stunden lang auf 130° erhitzt. Das Reactionsprodukt ist eine feste, krystallinische, gelbbraune Masse. Ich habe dieselbe von entstandenem bromwasserstoffsaurom Aethylendiamin durch Wasser, von unverändertem, noch reichlich vorhandenem p-Bromnitrobenzol durch Auskochen mit Weingeist und Aether befreit. Der Rückstand, ein gelbbraunes Pulver, löste sich allein in heissem Nitrobenzol und krystallisirte daraus beim Erkalten in den vordem erwähnten mikroskopischen und bei 216° schmelzenden Nadelchen.

Auch der Stickstoffgehalt stimmte auf Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin:

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	18,54	18,62 %.

Die Reaction war somit im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

Die Ausbeute an Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin betrug 1,1 Grm. gleich 37% vom Gewicht des Bromnitrobenzols. Auch hier war es merkwürdiger Weise nicht möglich, durch Anwendung eines Ueberschusses von Aethylendiamin

oder durch Erhöhung der Temperatur eine grössere Ausbeute zu erzielen. Keinen anderen Erfolg hatte der Zusatz von Weingeist.

c) o-p-Dinitrophenolmethyläther und
Aethylendiamin.

Versuche zunächst mit dem o-p-Dinitrophenol selbst und überschüssigem Aethylendiamin hatten keinen Erfolg. Bei ca. 160° — 170° zeigte sich noch keine beachtenswerthe Reaction und nach längerem Erhitzen auf 190° trat Verkohlung ein und konnten nur dunkle, syrupöse Stoffe nachgewiesen werden.

Viel leichter reagirt der Methyläther des o-p-Dinitrophenols.

2 Grm. Dinitrophenolmethyläther und 4 Grm. Aethylendiamin (Theorie 0,4 Grm. 75procent. Verbindung) wurden in einem kleinen Kölbchen auf dem Wasserbad erhitzt, unter Zusatz von so viel Alkohol, dass der Aether eben in Lösung ging. Die in kurzer Zeit gelbbraun gewordene Flüssigkeit schied auch bald einen gelben, krystallinischen Körper aus. Da dessen Menge nach etwa 10 Minuten weiteren Erhitzens nicht mehr zunahm, wurde die Operation unterbrochen, die gelbe Verbindung abfiltrirt und mit heissem Alkohol gut ausgewaschen. Ich erhielt so ein schön gelbes, in den gewöhnlichen Solventien unlösliches, dagegen ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol lösliches Pulver, aus dem es sich beim Erkalten in kleinen, gelben, eckigen Körnern ausschied, die auch bei starker Vergrösserung keine besondere Krystallform zeigten. Schmelzp. 302° — 303° .

Der Stickstoffgehalt stimmte gut auf das erwartete Tetranitrodiphenyläthylendiamin, $C_{14}H_{13}N_6O_8 = C_2H_4[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$.

Berechnet:

Gefunden:

		1.	2.
Stickstoff	21,43	21,59	21,55 %.

Die Tetranitroverbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol etc., wenig löslich in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich der Nitrokörper vollständig indifferent.

Da die Ausbeute beim Erwärmen auf dem Wasserbad

relativ gering ausfiel, so habe ich den Versuch im Verschlussrohr bei höherer Temperatur wiederholt.

Dieselben Substanzmengen wie beim ersten Versuch wurden 3 Stunden lang auf 120° — 130° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete nun eine feste, krystallinische, gelb gefärbte Masse nebst etwas braunrother Flüssigkeit (Aethylendiamin). Nach dem Auskochen mit Alkohol wog der krystallinische, gelbe Rückstand 0,5 Grm. = 25% vom Gewicht des angewandten Methyläthers. Die Ausbeute war nicht besser geworden als beim Versuch auf dem Wasserbad.

Nun wurde das Tetranitrodiphenyläthylendiamin noch auf einem dritten Wege dargestellt, nämlich unter Benutzung von Bromdinitrobenzol ($\text{Br}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$).

Bromdinitrobenzol und Aethylendiamin.

Wird zu einer alkoholischen Lösung des Bromdinitrobenzols etwas mehr als die berechnete Menge Aethylendiamin gesetzt, so färbt sich die hellgelbe Lösung sofort tief orangegelb und trübt sich beim Erwärmen alsbald unter Ausscheidung eines tiefgelben, krystallinischen Körpers. Man erwärmt bis zum Aufhören der Ausscheidung, lässt dann erkalten und filtrirt. Nun wird mit siedendem Wasser gut ausgewaschen, um das bei der Reaction entstandene bromwasserstoffsäure Aethylendiamin zu entfernen, und mit Alkohol und Aether nachgespült. Ich erhielt so auf 5 Grm. Bromdinitrobenzol 3,5 Grm. nahezu reines Tetranitrodiphenyläthylendiamin, d. h. gegen 90% der theoretischen Menge.

Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, zeigte die Verbindung den bekannten Schmelzp. 302° — 303° . Auch eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die auf den Tetranitrokörper, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8$, stimmen.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	21,42	21,53 %.

Die Reaction war offenbar im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen:

d) Dinitrotertiärbutylphenol-Methyläther und
Aethylendiamin.

Auf das Dinitrotertiärbutylphenol selbst (Schmelzp. 93°) wirkte Aethylendiamin auch bei 170° nicht in der gewünschten Weise ein, d. h. unter Bildung von Tetranitrodibutyldiphenyläthylendiamin: $C_2H_4[NH.C_6H_2.C_4H_9(NO_2)_2]_2$. Der Rohrinhalt ist ein dunkler, halbfester, unerquicklicher Körper, nebst brauner Flüssigkeit.

Ich erwärmte nun 2 Grm. Dinitrobutylphenol-Methyläther (Schmelzp. 102°) und 4 Grm. Aethylendiamin auf dem Wasserbade im offenen Gefäß. Der Methyläther schmilzt zuerst, erstarrt dann aber allmählich und bildet zuletzt eine kompakte, hübsch krystallinische, intensiv gelbe Masse. Beim Auskochen mit Alkohol blieb sehr viel gelbe Substanz im Rückstand. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, äusserst wenig löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Benzol, aus dem hübsche, kleine, schwefelgelbe Nadelchen anschliessen, die bei 174° — 175° schmelzen.

Ihr Stickstoffgehalt stimmte gut auf das erwartete Tetranitrodi-tertiärbutyldiphenyläthylendiamin: $C_{22}H_{28}N_8O_8$.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{22}H_{28}N_8O_8$:	1.	2.
Stickstoff	16,67	16,93	16,87 %.

Die Tetranitroverbindung besitzt keine basischen Eigenschaften.

Ausbeute an dieser Verbindung ca. 1 Grm. gleich 50% der theoretischen Menge.

Durch den Zusatz von etwas Weingeist bei sonst identischem Verfahren wurde die Ausbeute keine andere, wohl aber unter dem Einfluss einer etwas höheren Temperatur.

Ich erhitzte 2 Grm. Methyläther und 4 Grm. Aethylendiamin unter Verschluss 3 Stunden lang auf 120° — 130° . Der Rohrinhalt ist neben einer braunen Flüssigkeit eine gelbbraune, krystallinische Masse. Der beim Auskochen mit Alkohol und Aether erhaltene Rückstand (fast völlig reine Tetranitrover-

bindung) wog, gut getrocknet, 1,2 Grm., = 60% der theoretischen Menge.

Zum Schluss dieser Versuchsreihe wurde noch Pikrinsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Pikrinsäure-Methyläther und Aethylendiamin.

Aethylendiamin erwies sich zu Pikrinsäure nicht reactionsfähiger als dem o-p-Dinitrophenol gegenüber. Unterhalb 190° bildeten sich dunkle, syrupöse Stoffe und bei 190° (anhaltendes Erhitzen) entstand eine schwarze, kohleartige, in Alkohol zum grössten Theil unlösliche Substanz.

Mit dem Pikrinsäure-Methyläther reagirt das Aethylendiamin leicht. Setzt man zur alkoholischen Lösung ersterer Verbindung das Diamin (2 und 1 Mol.), so schlägt ihre hellgelbe Farbe fast momentan in ein intensives Braunroth um und bei nicht zu grosser Verdünnung beginnt alsbald eine krystallinische Ausscheidung. Man erwärmt dann kurze Zeit auf dem Wasserbad, lässt erkalten und filtrirt. Der so erhaltene neue Körper bildet nach dem Auskochen mit Alkohol ein schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, welches unlöslich ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol etc., schwer löslich in siedendem Cumol, wenig löslich in kaltem, reichlich in heissem Nitrobenzol. Aus letzterer Lösung krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in hübschen kleinen, messinggelben Blättchen von lebhaftem Glanz, welche constant bei 230° schmelzen.

Das Analyse ergab auf ein Hexanitrodiphenyläthylendiamin, $C_{14}H_{10}N_8O_{12}$, stimmende Werthe.

Berechnet:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
Kohlenstoff	34,85	34,44	35,03	— %
Wasserstoff	2,07	2,72	2,55	— „
Stickstoff	23,23	—	—	23,06 „.

Ausbeute an Hexanitroverbindung ca. 7 Grm. auf 10 Grm. Methyläther, entsprechend 70% der Theorie.

Das Hexanitrodiphenyläthylendiamin oder kürzer Dipikryläthylendiamin schmilzt bei 230°, bei weiterem Erhitzen tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es ohne Explosion.

Es zeigt einen schwach sauren Charakter, löst sich in kaustischen Alkalien mit braunrother Farbe und wird daraus durch überschüssige Säure unverändert gefällt. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung oder längerem Stehen tritt aber Zersetzung ein, unter Bildung von Aethylendiamin und Alkali-metallpikrat.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Hexanitroverbindung ebenfalls unverändert in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen. Auf Zusatz von Wasser fällt sie als solche in blassgelben Flocken vom Schmelzp. 230° wieder aus. Erwärmt man stärker, so wird Pikrinsäure abgespalten. Wasser bewirkt keinen Niederschlag mehr, dagegen scheidet sich bei genügender Concentration die Pikrinsäure allmählich in feinen Krystallnadeln ab.

Wie bei früheren Versuchen, so wurde auch hier noch das dem Nitrophenol entsprechende Halogennitrobenzol, also Pikrylchlorid, mit Aethylendiamin combinirt.

Pikrylchlorid und Aethylendiamin.

Ich setzte zu 10 Grm. des Chlorids in alkoholischer Lösung nach und nach 3,5 Grm. der Aethylenbase (Theorie 3,2 Grm.). Sofort trat intensive Dunkelbraunfärbung ein, unter starker Erwärmung (in concentrirter Lösung anfangs sogar lebhaftem Zischen und Aufwallen) und Ausscheidung von Dipikryl-Aethylendiamin nebst Aethylendiaminchlorhydrat.

Man lässt vollständig erkalten und filtrirt. Das gelbe, krystallinische Pulver wird zur Entfernung des Aethylendiaminchlorhydrats mit Wasser ausgekocht, dann mit siedendem Alkohol extrahirt und schliesslich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung zeigte den Schmelzp. 230° , wie das mit dem Pikrinsäure-Methyläther dargestellte Präparat.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte genügend das Vorliegen des Dipikryläthylendiamins.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_8O_{12}$:		Gefunden:
Stickstoff	23,23	23,59 %.

Ausbeute an Tetranitroverbindung 9 Grm. gleich 92 % der theoretisch möglichen Menge.

Zusammenfassung.

Zweck der Untersuchung war zu ermitteln: ob Aethylendiamin auf Nitrophenole, deren Methyläther und entsprechende Halogennitrobenzole in analoger Weise wie das Ammoniak einwirke.

a) o-Nitrophenol reagirt mit Aethylendiamin nicht in verwerthbarer Weise; es wurden nur unerquickliche, dunkle, schmierige oder kohlige Stoffe erhalten.

o-Nitrophenolmethyläther dagegen reagirt bei 150°—160° unter Bildung von Di-o-Nitrodiphenyläthylendiamin: $C_2H_4(NH.C_6H_4.NO_2)_2$.

Bildet orangerothe, glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 190°. Löst sich nicht in Wasser und kaltem Alkohol, schwer in heissem, leichter in warmem Benzol. Basische Eigenschaften nicht vorhanden. Ausbeute ca. 20% der möglichen Menge. Wird nicht beeinflusst durch weiter erhöhte Temperatur oder den Zusatz von Alkohol.

o-Bromnitrobenzol condensirt sich mit Aethylendiamin nicht bei Wasserbadtemperatur (im Gegensatz zu Anilin), dagegen im Einschmelzrohr bei 120°—130° unter Bildung oben erwähnten Körpers. Ausbeute ca. 20% der Theorie.

b) p-Nitrophenol scheint mit Aethylendiamin etwas leichter zu reagiren als o-Nitrophenol. Wenigstens konnte beim Erhitzen auf 180°—190° die Bildung von Di-p-nitrodiphenyläthylendiamin constatirt werden. Gelbbraunes, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 216°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Cumol, leicht löslich in heissem Nitrobenzol.

p-Nitrophenolmethyläther verhält sich der o-Nitroverbindung ähnlich. Bei 160° bildet sich Di-p-Nitrodiphenyläthylendiamin vom eben zuvor mitgetheilten Schmelzp. 216°. Ausbeute ca. 14% der möglichen Menge.

p-Bromnitrobenzol reagirt wie die entsprechende o-Verbindung schon bei 130°. Ausbeute an Dinitrodiamin reichlich, doch war die Umsetzung unvollständig und konnte nicht

erhöht werden durch stärkeres Erhitzen oder Arbeiten in alkoholischer Lösung.

c) Dinitrophenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2=1:2:4$). Die Reaction ist mit Aethylendiamin bei 160° gleich Null. Höhere Temperatur führt zur Bildung unerquicklicher Substanzen.

Dinitrophenolmethyläther condensirt sich mit Aethylendiamin verhältnissmässig leicht schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Dabei erhalten: Tetranitrodiphenyläthylendiamin, $\text{C}_2\text{H}_4[\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2$.

Intensiv citronengelbes, körniges Pulver. Schmelzp. 302° . Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heissem Nitrobenzol. Ausbeute ziemlich befriedigend. Wurde nicht erhöht bei Anwendung von reichlich überschüssigem Aethylendiamin oder durch Erhitzen unter Verschluss auf 130° .

Bromdinitrobenzol ($\text{Br}:\text{NO}_2:\text{NO}_2=1:2:4$) setzt sich in alkoholischer Lösung mit Aethylendiamin schon in der Kälte sehr leicht um zu Tetranitrodiphenyläthylendiamin und bromwasserstoffsauerm Aethylendiamin.

Ersteres besitzt genau die gleichen Eigenschaften wie die aus dem Methyläther dargestellte Verbindung. Ausbeute ca. 90% der Theorie.

d) Dinitrotertiärbutylphenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{C}_4\text{H}_9:\text{NO}_2=1:2:4:6$) und Aethylendiamin reagiren bei 180° nicht in gewünschtem Sinne. Nur braune, ölige Substanzen wurden erhalten.

Dinitrotertiärbutylphenol-Methyläther wirkt schon auf dem Wasserbad leicht auf Aethylendiamin ein, unter Bildung von Tetranitrodibutyldiphenyläthylendiamin:

Gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 174° — 175° , unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in heissem, leichter in Benzol. Basische Eigenschaften gleich Null. Ausbeute ca. 50% der möglichen Menge. Erreichte beim Erhitzen auf 130° 60% .

208 Jedlicka: Einw. v. Aethylendiamin a. Nitrophenole etc.

e) Pikrinsäure und Aethylendiamin reagiren noch nicht bei 170°. Beim Erhitzen auf 190° bilden sich braune, syrupöse Substanzen.

Pikrinsäure-Methyläther wechselwirkt mit Aethylendiamin schon bei Wasserbadtemperatur. Hierbei entsteht Hexanitrodiphenyläthylendiamin oder kürzer Dipikryläthylendiamin: $C_2H_4[NH.C_6H_2(NO_2)_3]_2$.

Gelbe, glänzende, kleine Blättchen vom Schmelzp. 230°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Nitrobenzol. Löst sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe. Beim Stehen oder Erwärmen dieser Lösung tritt Spaltung ein in Pikrinsäure und Aethylendiamin.

Pikrylchlorid reagirt mit Aethylendiamin schon in der Kälte sehr heftig, unter Ausscheidung von Dipikryläthylendiamin nebst salzsaurem Aethylendiamin. Ausbeute an reiner Verbindung gut 90% der theoretischen Menge.

Aus den mitgetheilten Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die freien Nitrophenole reagiren durchwegs schlecht oder gar nicht mit Aethylendiamin.

2. Reactionsfähiger sind die Nitrophenolmethyläther und zwar um so mehr, je mehr Nitrogruppen sie enthalten.

3. Am besten condensiren sich mit dem Aethylendiamin die Chlor-, resp. Bromnitrobenzole und zwar auch diese zunehmend leichter mit der Zahl der Nitrogruppen.

Letztere Reactionen dürften das rationellste Verfahren zur Gewinnung der beschriebenen Verbindungen abgeben, da die Ausbeuten so entschieden am besten ausfallen.

Universität Zürich, Laborator. des Hrn. Prof. V. Merz.