Bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylanilin konnte bisher neben dem Bromid der Ammonbase $[C_6H_5(CH_3)_2NBr]_2C_2H_4$ nur noch die Schoop'sche, bei 52 bis 53° schmelzende Aminbase beobachtet werden.

Einwirkung von Eisenchlorid auf Orthophenylendiamin;

von *Friedrich Wiesinger.*

Die nachfolgenden Versuche wurden bereits vor längerer Zeit auf Veranlassung von Dr. Rudolf und im Anschluss an die Mittheilung in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2211 im Göttinger Laboratorium ausgeführt *).

Mischt man zu einer erwärmten, ziemlich gesättigten Lösung von salzsaurem Orthophenylendiamin eine nicht zu gesättigte Lösung von Eisenchlorid, so sieht man bald schöne, lange, rubinrothe Nadeln die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Die Krystalle bestehen aus dem salzsauren Salz einer Basis, das in folgender Weise sich bildet :

Zur Herstellung dieses Salzes würde man also die Bestandtheile am zweckmäfsigsten nach dieser Gleichung zusammengenben.

Das so gewonnene Salz ist bereits von Griefs **) beobachtet, aber nicht untersucht worden. Dieser Forscher schreibt über dasselbe ***) : „Versetzt man die salzsaure

*) Dissertation, Göttingen 1882.

) Journ. f. prakt. Chem. **3, 143.

***) Daselbst **5**, 202.

Lösung des aus β -Diamidobenzoësäure erhaltenen Orthodiamidobenzols mit Eisenchlorid, so scheiden sich alsbald rubinrothe Nadeln aus, welche das Salz einer neuen Base sind. Im freien Zustand bildet letztere hochgelbe mikroskopische Nadelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich sind. Ich habe Gründe zu vermuthen, dafs der freien Base die Formel $C_{12}H_{10}N_2$ zukommt und dafs sie nach folgender Gleichung entsteht :

Diese Vermuthung hat meine Untersuchung nicht bestätigt.

Bei der Lösung der Basis in Wasser oder in Alkohol wird sie stets theilweise zersetzt. Zu ihrer Reindarstellung mufs man sich daher mit der Fällung der nicht zu gesättigten Lösung des reinen salzsauren Salzes mit reiner Sodalösung begnügen. Die Verbindung scheidet sich dann als ockergelber, krystallinischer Niederschlag ab, den man mit kaltem Wasser leicht auswaschen kann. Die Basis ist unter theilweiser Zersetzung sehr schwer löslich in Alkohol und in Wasser. Beim Erwärmen scheint sie eine tiefgreifende Zersetzung zu erleiden.

0,1875 g über Schwefels. getr. gaben 0,4874 CO_2 und 0,0871 H_2O .

0,2340 g " " " " 0,6071 " " 0,1078 "

0,3175 g " " " " 0,8237 " " 0,1409 "

0,1972 g " " " " bei 16,5° und 753 mm Druck
36 cbem N.

0,1633 g über Schwefels. getr. gaben bei 14,0° und 754 mm Druck
29,5 cbem N.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$	Gefunden		
C	70,93	70,89	70,76	70,79
H	4,43	5,16	5,11	4,93
N	20,69	21,04	21,09	—
O	3,95	—	—	—
	100,00.			

Will man sich ein ungefähres Bild davon machen, welche Art von Formel der hier erhaltenen Basis entsprechen könnte,

so wäre etwa die folgende Formel als Beispiel aus vielen ähnlichen Formeln zu wählen :

1) Das salzsaure Salz, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$, 2 HCl, 5 H_2O . — Dies Salz wird unmittelbar bei der Vereinigung von salzsaurem Phenylendiamin und Eisenchlorid erhalten. Man bekommt es in langen schön rothen Nadeln, die nur schwer aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden können. Aus reinem Wasser scheint sich die Verbindung in rubinrothen Blättchen abzusetzen.

0,3267 g lufttrocken gaben 0,6031 CO_2 und 0,1642 H_2O .
0,3174 g " " bei 14° und 758 mm Druck 40,2 cbem N.
0,2748 g " " 0,1359 Chlorsilber.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_2$	Gefunden
C	59,61	59,34
H	5,27	5,58
N	14,76	14,86
O	16,88	—
Cl	12,48	12,22.

Um den Krystallwassergehalt des sehr zersetzlichen Salzes zu bestimmen, erhitzt man dasselbe im Wasserstoffstrom mehrere Stunden lang auf 100°. Auch unter diesen Bedingungen wird eine kleine Menge Salzsäure von dem Salz abgeschieden, die in Silberlösung aufgenommen und bestimmt werden mufs.

0,4954 g lufttrocken gaben 0,0816 H_2O (+ 0,0013 HCl).
1,3104 g " " 0,2123 " (+ 0,0087 HCl).

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{OCl}_2, 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
H_2O	15,82	16,47	16,21.

0,284 g des im Wasserstoffstrom entwässerten Salzes gaben 0,1646 Chlorsilber, dazu 0,00074 Cl, das beim Trocknen entwichen war.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}, 2\text{HCl}$	Gefunden
Cl	14,82	14,59.

Das vom Krystallwasser befreite Salz erscheint fast schwarz und besitzt einen grünen Schiller. An der Luft wird es allmählich wieder roth. Das rothe Salz mit 5 Mol. Krystallwasser wird über Schwefelsäure braun und verliert 4 Mol. Wasser, wie folgende Analysen zeigen :

0,3254 g über Schwefels. getrocknet gaben bei 16,5° und 755 mm Druck 44,7 cbem N.

0,2173 g über Schwefels. getrocknet gaben 0,124 Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{24}H_{18}N_6O, 2HCl, H_2O$	
N	16,90	16,99
Cl	14,28	14,11.

Um die Zusammensetzung des salzsauren Salzes noch weiter zu bestätigen, wurde auch die Menge des Ammoniaks bestimmt, die sich bei der Bildung des salzsauren Salzes abscheidet. Die Ammoniakbestimmung konnte ausgeführt werden, indem man die bei der Darstellung gebildete Lauge nach Entfernung des mit kaltem Wasser gewaschenen salzsauren Salzes der neuen Basis mit Sodalösung kochte und das entweichende Ammoniakgas bestimmte.

2 g Orthophenylendiamin gaben 0,1628 NH_3 oder 7,64 pCl., die Berechnung nach der angeführten Gleichung verlangt 7,870 NH_3 .

2) Das schwefelsaure Salz, $C_{24}H_{18}N_6O, H_2SO_4, 3H_2O$. —

Diese Verbindung ist viel beständiger als das salzsaure Salz. Durch Lösen der Basen in verdünnter Schwefelsäure kann man es leicht darstellen, und aus Wasser in schönen, starkglänzenden Nadeln, die ihrem Aussehen nach dem Chromsäureanhydrid gleichen, krystallisirt erhalten.

1. 0,2792 g lufttrocken gaben bei 120° 0,0281 H_2O .

2. 0,3749 g " " " " " 0,03738 "

3. 0,2511 g bei 120° getrocknet gaben 0,11604 Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
$3H_2O$	9,68	10,07	9,97
$SO_4(OH)_2$	19,44	19,43	—

Das salpetersaure Salz zeichnet sich durch sehr große Unbeständigkeit aus. Es konnte daher zur Analyse nicht genügend gereinigt werden.