

wurde mit kohlensaurem Kali im Ueberschufs gefällt, die filtrirte Lösung eingedampft, und mit Alkohol das äthylschwefelsaure Salz ausgezogen. Der nach dem Abdampfen bleibende Rückstand zeigte auch im frischen Zustand keine Schwefelsäure; sobald aber der Geruch nach Schwefeläthyl eingetreten war, was auch in ganz geschlossenen Gefäßen geschah, liefs sich Schwefelsäure nachweisen.

Ueber die Bildung der secundären Monamine der Phenyl- und der Tolyldreihe;

von *G. de Laire, Ch. Girard* und *P. Chapoteaut* *).

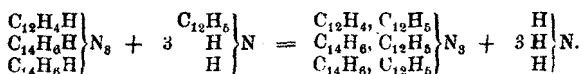
A. W. Hofmann entdeckte 1864 das Diphenylamin und das Phenyltolylamin bei der Untersuchung der Producte der trockenen Destillation des Rosanilins und des Phenyl- und des Tolylblau's; seitdem erhielt Derselbe auch das Diphenylamin durch Zersetzung des Leukanilins und des Melanilins durch Hitze. Aber in diesen verschiedenen Fällen treten das Diphenylamin und das Phenyltolylamin immer nur als Producte der Zerstörung der höheren Phenyl- und Tolyamine auf.

Zahlreiche Versuche wurden in der Absicht unternommen, diese in mehr als Einer Hinsicht interessanten Körper durch Synthese zu erhalten, ohne dafs der gewünschte Erfolg erreicht wurde. Lauth liefs in dieser Absicht Monobrombenzin auf Anilin, essigsaures Phenyl auf Anilin einwirken, welche Versuche jedoch kein Resultat ergaben; wir

*) Compt. rend. LXIII, 91.

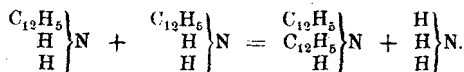
haben sie wiederholt, ohne besseren Erfolg zu haben als Lauth.

Wir erinnern daran, daß wir 1860 durch Erhitzen gewisser Rosanilinsalze mit einem Ueberschusse von Anilin einen blauen Farbstoff und eine der Quantität des gebildeten Blau's proportionale Menge frei werdenden Ammoniaks erhalten haben. Hofmann interpretirte 1863 diese sonderbare Reaction und formulirte sie folgendermassen :



Drei Aeq. Phenylamin wirken, bei ziemlich wenig erhöhter Temperatur, auf das Rosanilinsalz ein, wobei sich das Phenyl, Aequivalent für Aequivalent, dem Wasserstoff substituirt.

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher diese Substitution vor sich geht, dachten wir, daß das Anilin bei der Einwirkung auf seine Salze Diphenylamin und Ammoniak geben möge :



Der Versuch hat unsere Vermuthung bestätigt. Wir ließen Anilin einwirken auf mehrere Anilinsalze (das schwefelsaure, das chlorwasserstoffsäure, das salpetersaure, das arsensaure, das phosphorsaure Salz) und auf die Verbindungen, welche diese Base mit den Chloriden des Zinks, des Zinns, des Calciums und des Quecksilbers bildet. In allen diesen Fällen bildet sich unter Ammoniakentwicklung in größerer oder geringerer Menge eine Substanz, deren Analyse und verschiedenen Reactionen ganz mit der Formel des Diphenylamins $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{N}$ und der von Hofmann für dasselbe gegebenen Beschreibung übereinstimmen. — Das chlorwasserstoffsäure Anilin ist unter allen Salzen dieser Base dasjenige,

welches sich uns am Besten für diese Substitution zu eignen schien.

Diphenylamin. — Man erhitzt in einem langhalsigen Kolben, auf welchen zur Vermeidung eines Verlustes an Anilin eine Kühlröhre aufgesetzt ist, $1\frac{1}{2}$ Aeq. reines Anilin mit 1 Aeq. chlorwasserstoffsäurem Anilin auf eine zwischen 210 und 240° liegende Temperatur; das Diphenylamin beginnt sich zu bilden, sobald diese Temperatur erreicht ist, und der Beginn der Reaction wird durch die Entwicklung von Ammoniak angezeigt; läßt man die Operation 30 bis 35 Stunden andauern, so erhält man eine bis zu $\frac{1}{5}$ von dem Gewichte des angewendeten Anilins betragende Menge Diphenylamin. In geschlossenem Gefäße und unter einem Druck von 4 bis 5 Atmosphären geht die Bildung des Diphenylamins rascher und in beträchtlicherer Menge vor sich. Immer ist das Product ein Gemenge von chlorwasserstoffsäurem Diphenylamin, chlorwasserstoffsäurem Anilin, freiem Anilin und größeren oder geringeren Mengen von Farbstoffen, je nachdem die Operation in offenem oder geschlossenem Gefäße ausgeführt worden war. Um das Diphenylamin aus diesem Gemenge abzuscheiden, behandelt man es mit Chlorwasserstoffsäure und (dem 20- oder 30fachen Gewichte von dem der Säure) heißem Wasser; da das chlorwasserstoffsäure Diphenylamin durch Wasser zersetzt wird, scheidet sich die Base geschmolzen an der Oberfläche der Flüssigkeit aus und erstarrt hier bei dem Erkalten. Man reinigt sie dann noch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol; da die Farbstoffe in diesen Flüssigkeiten unlöslich sind, giebt nun eine einzige Destillation eine weiße Substanz, deren Siedepunkt bei 310° ist.

Ditolyamin. — Da das mit dem Anilin homologe Toluidin sich bei allen Reactionen so wie das erstere verhält, war zu erwarten, daß es bei der Einwirkung auf sein chlor-

wasserstoffsäures Salz das secundäre Monamin liefert. Die Ausführung der Operation und die Bildungsbedingungen sind dieselben, wie für das Diphenylamin. Ammoniak entwickelte sich, und als Endproduct des Versuches wurde ein Gemenge vom chlorwasserstoffsäuren Salze der neuen Base, chlorwasserstoffsäurem Toluidin, freiem Toluidin und Farbstoffen erhalten. Dieses Rohproduct wird wiederum so, wie es für das Diphenylamin angegeben wurde, behandelt: nämlich mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether werden die Farbstoffe beseitigt. Die gereinigte Base ist ein fester krystallisirter, vollkommen weißer Körper; sie siedet zwischen 355 und 360°; mehrere Verbrennungen ergaben Zahlen, die der Formel des Ditolylamins, $C_{28}H_{15}N$, entsprechen.

Dieser neue Körper zeigt in seinen Reactionen eine große Aehnlichkeit mit dem Diphenylamin. Wie das letztere vereinigt auch er sich mit Säuren zu sehr wenig beständigen Verbindungen, die bei Berührung mit Wasser zu ihren Bestandtheilen zerfallen. Befeuchtet man die Krystalle mit Salpetersäure, so färben sie sich gelb, was diese Base von dem Diphenylamin unterscheiden läßt.

Phenyltolylamin. — Diese schon von Hofmann durch Destillation des Toluidinblau's erhaltene Base muß sich bei der Einwirkung von Anilin auf chlorwasserstoffsäures Toluidin und von Toluidin auf chlorwasserstoffsäures Anilin bilden. Der Versuch wird in derselben Weise, wie für die Darstellung des Diphenylamins und des Ditolylamins, ausgeführt. In entsprechender Weise, wie für die Isolirung dieser beiden Basen aus dem Rohproduct angegeben wurde: durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether wird eine vollkommen weiße Base erhalten.

Läßt man Anilin auf chlorwasserstoffsäures Toluidin und

namentlich Toluidin auf chlorwasserstoffsaurer Anilin einwirken, so ist das gereinigte Product ein Gemenge von Diphenylamin, Phenyltolylamin und Ditolylamin. Zur Scheidung dieser drei Basen von einander mußten wir die fractionirte Destillation anwenden; diese Scheidung ist gerade so schwierig, wie die des Anilins und des Toluidins, da die Siedepunkte nur um 25 bis 30° verschieden sind. Das reine Phenyltolylamin siedet gegen 330°; die Analyse führte zu der Formel $C_{26}H_{18}N$.

Wir haben bereits gesagt, daß bei Operationen in geschlossenen Gefäßen weniger Zeit erforderlich ist als bei Operationen in offenen Gefäßen; aber in beiden Fällen ergibt sich, wenn man die Operation allzu lange andauern läßt, eine Verminderung der Menge der gebildeten secundären Monamine. Es entstehen dann Körper, deren Siedepunkte oberhalb der mit dem Quecksilberthermometer meßbaren Temperaturen liegen, und welche wahrscheinlich die tertiären Monamine des Anilins und des Toluidins sind.

Schließlich haben wir noch Herrn Pelouze für sein Wohlwollen und die Gewährung der Möglichkeit, diese Untersuchung auszuführen, zu danken.

Weitere Untersuchungen über das Ozon;

von *L. v. Babo* und *A. Claus*.

Es ist von den Anhängern der Antozontheorie die Ansicht ausgesprochen worden, daß der Grund, weshalb die Ozonisation des Sauerstoffs nur bis zu einem gewissen Grade gelinge und gelingen könne, darin liege, daß Antozon und Ozon, die bei der Einwirkung der Electricität beide gleich-