

unreinigte Substanz 8.1 pCt. N, anstatt der geforderten 8.9 pCt. gegeben hatte. Die Substanz schmolz bei 89° , a. a. O. war der Schmelzpunkt der unreinen 84° angeführt, im übrigen verhielt sie sich wie diese.

III.

171. Conrad Schraube: Ueber Nitrosodimethylanilin.

Darstellung des Nitrosodimethylanilins. Zu der in diesen Berichten in einer früheren Mittheilung¹⁾ gegebenen Darstellungsweise des salzsauren Nitrosodimethylanilins ist eine kleine Abänderung nachzutragen, insofern als die Anwendung einer geringeren Menge des Alkohol-Salzsäuregemisches als günstiger, der Zusatz eines kleineren Ueberschusses an Amylnitrit als ausreichend sich erwiesen hat.

Als das beste Verhältniss hat sich das folgende herausgestellt: 50 Theile Dimethylanilin, 100 concentrirte Salzsäure und 600 eines Gemisches von 1 vol. Salzsäure mit 2 vol. Alkohol zusammengebracht, werden mit Eis gekühlt und mit 75 Amylnitrit von 0° versetzt, im Uebrigen wird, wie in dem genannten Bericht angegeben, verfahren.

Für das freie Nitrosodimethylanilin ist noch der analytische Beleg nachträglich zu geben und die frühere Angabe des Schmelzpunktes zu berichtigen, welcher bei dem ganz reinen Material bei 85° gefunden wurde.

Die Formel: $C_6H_4NO.N(CH_3)_2$ verlangt: C 64.00; H 6.66; N 18.66, gefunden wurde: C 64.06; H 6.88; N 18.72.

Von den Salzen des Nitrosodimethylanilins wurden ausser dem als Ausgangspunkt dienenden salzsauren das salpetersaure und schwefelsaure durch Zusatz der verdünnten Säuren zu einer ätherischen Lösung der Base, das pikrinsaure und das saure und neutrale oxalsaure Salz durch Mischen der ätherischen Lösungen dargestellt.

Das salpetersaure Salz aus Wasser umkrystallisirt bildet concentrirch gruppirte, sehr lange, gelbe Nadeln mit starkem Seidenglanz.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Wasser in schwefelgelben, mattglänzenden Krystallen. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab 39.69 pCt. SO_4H_2 , wonach die Zusammensetzung des Salzes $C_6H_4NON(CH_3)_2.H_2SO_4$ ist, welche 39.52 pCt. SO_4H_2 erfordert.

Das pikrinsaure Salz krystallisirt aus Wasser in feinen, bräunlich gelben, stark glänzenden Blättchen, aus Alkohol in bräunlich gelben Nadeln.

Das saure oxalsaure Salz, aus Holzgeist unter Zusatz eines

¹⁾ Diese Ber. VII, 963.

geringen Ueberschusses von Oxalsäure krystallisirt, bildet sehr schöne, prismatische Krystalle von honiggelber Farbe.

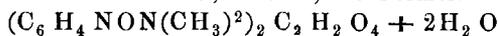
Durch Waschen mit Aether von der mit der Mutterlauge anhängenden Oxalsäure befreit, haben sie die Zusammensetzung:



gefunden C 49.84; H 5.3; berechnet C 50.00; H 5.00.

Das neutrale oxalsaure Salz ist durch seine scharf ausgeprägte Krystallform ausgezeichnet und durch braunrothe Farbe von den andern Salzen des Nitrosodimethylanilin unterschieden. Man erhält es am besten aus Holzgeist krystallisirt unter Zusatz von etwas freiem Nitrosodimethylanilins, welches nach der Krystallisation mit Aether leicht abzuwaschen ist. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, wie aus der Analyse und aus der Wasserbestimmung hervorgeht.

Gefunden wurde: C 50.79; H 6.20; die Formel:



verlangt: C 50.70; H 6.10. Krystallwasser gefunden 8.1; berechnet: 8.45.

Hr. Bodewig hatte die Güte die Krystalle zu messen. Als Resultat der Untersuchung theilt er mir Folgendes mit:

„Krystallform monoklin,

$$a : b : c = 1.6555 : 1 : 0.8384,$$

$$\text{Achsenneigung: } 84^\circ 9'.$$

Glänzende, kurz säulenförmig ausgebildete Krystalle; von den Pyramidenflächen meist nur eine einzige am oberen Ende vorhanden.“

Additionsprodukte.

Das Nitrosodimethylanilin hat eine grosse Neigung mit andern Körpern Additionsprodukte zu geben, die jedoch meist sehr leicht wieder in ihre Componenten zerfallen.

Anilin und Nitrosodimethylanilin. Durch gelindes Erwärmen von gleichen Theilen Anilin und Nitrosodimethylanilin mit dem fünffachen Gewicht Alkohol erhält man eine grüne Lösung, aus der beim Erkalten dunkelstahlblaue Krystalle in grossen Massen anschiessen. Diese lassen sich aus Alkohol nur bei Gegenwart von überschüssigem Anilin ohne Zersetzung umkrystallisiren; aus Benzol dagegen man erhält leicht, auch ohne jenen Zusatz, prachtvolle Krystalle der reinen Verbindung. Die Analyse ergab C 66.90; H 6.86; N 17.53, woraus sich die Formel $(\text{C}_6 \text{H}_4 \text{NON}(\text{CH}_3)_2)_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{NH}_2$ berechnet; diese verlangt: C 67.18; H 6.87; N 17.81.

Hr. Groth hatte die Güte diesen Körper krystallographisch zu untersuchen. Er theilt mir über die in Gemeinschaft mit Hrn. Bodewig angestellten Messungen Folgendes mit:

„Krystallform monoklin.

$$a : b : c = 2.0825 : 1 : 1.5618$$

$$\beta = 47^{\circ} 6'.$$

Lang oder kurz prismatische Krystalle, oft tafelförmig nach einem der beiden Flächenpaare von ∞ P.

Oberflächenfarbe dunkelstahlblau, im durchfallenden Licht chromgrün. Mit dem Dichroskop untersucht zeigten die Platten nach ∞ P ein smaragdgrünes und ein dunkelrothbraunes Bild.⁴

Paratoluidin und Nitrosodimethylanilin. Der Anilinverbindung entsprechend wurde auch ein Toluidinkörper erhalten, welcher aus Aceton umkrystallisirt leicht sehr grosse, stahlblaue Krystalle selbst auf dem Uhrglas von mehr als 1 Gramm Schwere bildet, deren Messung jedoch auch an den kleineren und best ausgebildeten wegen der stets vorhandenen Krümmung der Flächen nicht möglich war. Die Verbindung, aus Aceton umkrystallisirt, zeigt die dem Anilinkörper entsprechende Zusammensetzung. Gefunden wurde: C 67.52; H 6.10; die Formel $(C_6 H_4 NON(CH_3)_2)_2 C_7 H_7 NH_2$ verlangt: C 67.81; H 7.12.

Dimethylanilin und Nitrosodimethylanilin. Die Verbindung mit Dimethylanilin, wie der Anilinkörper dargestellt, krystallisirt aus Benzol in sehr schönen, hellgrünen, glänzenden Krystallen, welche jedoch an der Luft sofort trübe werden, und in Folge dessen nicht messbar sind. Die Analysen ergaben keine übereinstimmende Zahlen.

Phenol und Nitrosodimethylanilin. Eine Phenolverbindung erhält man durch Mischen von 3 Th. (2 Mol.) Nitrosodimethylanilin mit 2 Th. (1 Mol.) Phenol unter Zusatz von Wasser, wobei ein brauner Brei entsteht, welcher in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst beim Erkalten in feinen, braunen Nadeln erhalten wird; diese mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet gaben bei der Verbrennung folgende Zahlen: C 66.48; H 6.59; N 14.52, woraus sich die Formel: $(C_6 H_4 NON(CH_3)_2)_2 C_6 H_6 O$ berechnet, welche verlangt: C 67.00; H 6.59; N 14.21.

Die Phenolverbindung längere Zeit auf 70° erhitzt verliert fast vollständig alles Phenol, es bleibt Nitrosodimethylanilin zurück.

Silbernitrat und Nitrosodimethylanilin. In einer alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin erzeugt eine wässrige Lösung von Silbernitrat nach kurzer Zeit einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag, nach dem Abfiltriren der Mutterlauge, Auswaschen mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren des Krystallbreis aus Alkohol oder Wasser von ungefähr 25° , erhält man die reine Verbindung in kleinen, dunkelblauen, im durchfallenden Licht rothen, stark glänzenden Krystallen.

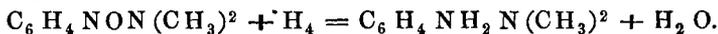
Eine Silberbestimmung ergab 22.84 Ag; die Formel:



verlangt 22.98 Ag.

Reductionsprodukte.

Phenylendimethyldiamin. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Salzsäures Nitrosodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure behandelt löst sich zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich gleichzeitig farblose Krystalle einer Zinnverbindung abscheiden, welche zum Theil noch gelöst bleibt. Löst man die Krystalle in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Ausfällung des Zinns ein, so erhält man nach dem Eindampfen zur Syrupsdicke nach dem Erkalten farblose Krystalle von salzsaurem Phenylendimethyldiamin. Die Reduction verläuft also:



Die Krystalle sind sehr hygroskopisch. In concentrirter Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt geben sie eine beständige Platinverbindung, deren Analyse folgende Zahlen ergab: Pt 35.95; C 17.90; H 2.70, woraus die Formel:

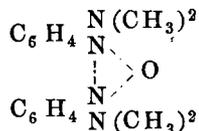


sich berechnet, welche verlangt: Pt 35.99; C 17.50; H 2.55.

Die Darstellung des freien Phenylendimethyldiamins gelingt am besten durch Zersetzung einer concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron, wobei ein schmutzig grauer Niederschlag erhalten wird, welcher beim Schütteln mit Aether sich vollkommen mit rother Farbe löst. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum bleibt eine durchsichtige, feste Masse von röthlicher Farbe und krystallinischer Struktur zurück, welche sehr bald sich zu zersetzen beginnt, wobei sie trübe wird und eine schwärzliche Färbung annimmt. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Aus der ätherischen Lösung der freien Base wurden das salpetersaure und schwefelsaure Salz erhalten durch Ausschütteln mit den verdünnten Säuren; beide sind sehr leicht in Wasser löslich und zersetzen sich bald, in frischem Zustand bilden sie farblose, dünne Blättchen.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol



Salzsaures Nitrosodimethylanilin, mit dem mehrfachen Gewicht alkoholischer Kalilauge gelinde erwärmt, giebt einen dicken Brei braunrother Krystalle; nach dem Absaugen der Lauge, Auswaschen mit

kaltem Wasser, worin der entstandene Körper fast unlöslich ist, und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol erhält man denselben rein. Aus der alkoholischen, unter Druck bewirkten Lösung gewinnt man ihn in braunen, stark glänzenden Nadeln.

Die Analyse ergab die Zahlen: C 67.80; H 7.10; N 19.61, woraus sich die obige Formel ableitet, dieselbe verlangt: C 67.6; H 7.04; N 19.72. Die Verbindung ist in Wasser, Holzgeist, Aether, Essigäther und Ligroin schwer, in heissem Benzol und Alkohol leichter löslich. Chloroform nimmt davon schon ohne Erwärmen reichlich auf. Durch alkoholisches Schwefelammon, schweflige Säure und Natriumamalgam wird der Azoxykörper nicht verändert, Zinn und Salzsäure reduciren ihn leicht zu Phenylendimethyldiamin, dessen Platinverbindung analysirt wurde. Gefunden Pt 36.10, berechnet Pt 35.99.

Das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz erhält man leicht durch Lösen der Base in den mit wenig Wasser verdünnten Säuren und Ausfällen durch Alkohol-Aether. Sie werden so in bräunlichgelben, sehr glänzenden Blättchen erhalten, welche durch Wasser vollständig in Base und freie Säure gespaltet werden. Im Uebrigen sind die Salze wie die freie Base sehr beständig. Das salzsaure Salz giebt noch in äusserst verdünnten sauren Lösungen mit Platinchlorid einen Niederschlag, der je nachdem das letztere in grösserem oder geringerem Ueberschuss vorhanden ist, eine verschiedene Zusammensetzung hat. Ganz rein wurde keiner der beiden Körper erhalten. Die Formel $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ erfordert: Pt 27.60; C 26.88; H 3.36; gefunden wurde: Pt 26.45; C 28.00; H 3.77.

Der zweite Körper, bei grösserem Ueberschuss von Platinchlorid, scheint die Zusammensetzung: $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl \cdot 2PtCl_4 + H^2O$ zu haben; gefunden wurde: Pt 37.10, während obige Formel 37.47 verlangt.

Oxydationsprodukte.

Nitrodimethylanilin $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$. Die Ueberführung der Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilin in die Nitrogruppe gelingt einmal durch Einwirkung von Ferridecyankalium in alkalischer Lösung, besser aber vermittelt einer Lösung von Kaliumpermanganat. Man versetzt die wässrige Lösung des salzsauren Nitrosodimethylanilins mit einem Ueberschuss von Kaliumpermanganat, lässt einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen und zieht mit Aether aus, so lange dieser deutlich gelb gefärbt erscheint; der Aether wird zum grössten Theil abdestillirt, die concentrirte Lösung zur Krystallisation gestellt; es bleiben ziemlich grosse, schwefelgelbe Krystalle zurück, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether rein sind.

Die Formel $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$ verlangt: C 57.83; H 6.02; N 16.86; gefunden wurde: C 57.60; H 6.03; N 16.55.

Der Schmelzpunkt liegt bei 169° . Der Körper hat noch basische Eigenschaften und giebt mit Salzsäure ein krystallisirendes Salz. Durch Kalilauge wird er nicht zersetzt.

Binitrodimethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$. Salpetersäure wirkt auf Nitrosodimethylanilin äusserst leicht oxydirend und substituierend zugleich, und zwar giebt die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Salpetersäure bei sehr gelindem Erwärmen stets Binitrodimethylanilin. Man darf das Erwärmen jedoch nur bis zur eintretenden Reaktion fortsetzen, widrigenfalls die Zersetzung weiter geht und ein nicht krystallisirbares Oel erhalten wird. Verfährt man jedoch vorsichtig, so gewinnt man in wenigen Minuten eine körnige Masse von schmutziggelber Farbe oder auch ein braunes Oel, welches jedoch schon beim Abkühlen der Flüssigkeit erstarren muss. Man extrahirt mit Aether, lässt diesen verdunsten und krystallisirt mehrfach aus Alkohol-Aether um, worauf man den Körper erhält.

Die Analyse ergab: C 45.33; H 4.26; N 20.40. Die obige Formel verlangt: C 45.49; H 4.26; N 19.90. Das Binitrodimethylanilin bildet grosse, gelbe Krystalle, welche bei 73.5° schmelzen.

Versuche zur Gewinnung eines Reductionsproductes aus Binitrodimethylanilin wurden bisher nicht angestellt.

IV.

172. Adolph Kopp: Ueber das Nitrosodiäthylanilin.

Das Diäthylanilin giebt bei der Behandlung mit Amylnitrit, Alkohol und Salzsäure ebenso leicht wie das Dimethylanilin eine Nitrosoverbindung, nur ist die Isolirung derselben etwas umständlicher, weil das bei der Darstellung entstehende salzsaure Salz sich wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol nicht abscheidet.

Man lässt das Gemisch, welches wie zur Darstellung der Methylverbindung bereitet wird, einige Stunden stehen, schüttelt die klare, braungelbe Flüssigkeit zur Entfernung der Amylverbindungen mit Aether, versetzt mit überschüssigem kohlen sauren Natron in wässriger Lösung und extrahirt von neuem mit Aether. Setzt man nun zu der so erhaltenen ätherischen Lösung von Nitrosodiäthylanilin vorsichtig ein Gemisch von absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich das schwefelsaure Salz in gelben Nadeln ab. Dies wird mit Aether-Alkohol ausgewaschen, getrocknet, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit kohlen saurem Natron versetzt; es scheidet sich dann die Basis in grünen Blättern ab und wird durch Umkrystallisiren derselben aus Aether vollständig rein erhalten.

Die Formel $C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2$ verlangt: C ber. 67.4 gef. 67.3; H ber. 7.3 gef. 7.5.

Das Nitrosodiäthylanilin krystallisirt aus Aether in grossen, grü-