

258. K. Mertens: Vorläufige Notiz über neue Nitroderivate des Dimethylanilins und Bereitung des Dimethylamins.

(Eingegangen am 20. Mai; vorgetr. in d. Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

Die Mittheilung des Hrn. A. Weber in diesen Berichten X, S. 760 veranlasst mich folgende Hauptresultate meiner noch nicht ganz zu Ende geführten Arbeit zu veröffentlichen.

Durch Anwendung von verdünnter Salpetersäure in bestimmten Verhältnissen (10 Dimethylanilin, 110 Salpetersäure, 110 Wasser, etwa 6 Stunden sich selbst überlassen) gelang es mir sehr leicht grössere Quantitäten eines besonders aus Benzol prachtvoll krystallisirenden Dinitrodimethylanilins zu gewinnen, das nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein war, den Schmelzpunkt 87° (uncorr.) zeigte und von Kalilauge ganz glatt in reines Dimethylamin und Kalium- α -Dinitrophenol gespalten wurde. Aus 100 Gr. Dimethylanilin erhielt ich vorläufig 18 Gr. reines Dimethylamin, also 48 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das Kaliumsalz wurde analysirt und lieferte mit Säuren genau bei 114° schmelzendes α -Dinitrophenol. Obgleich das salzsaure Salz des α -Dinitrodimethylanilins nur in Lösung (wässrige oder alkoholische) beständig zur sein schien, habe ich grosse, durchscheinende Krystalle von dem Platindoppelsalze erhalten können, die aber nur aus mit Platinchlorid versetzter Salzsäure umzukrystallisiren waren.

Ausser dem genannten Körper entstand zu gleicher Zeit in kleiner Quantität ein isomeres Dinitrodimethylanilin, das, ganz unlöslich in Alkohol, sich in Eisessig und hochsiedenden Benzol löste und bei 240 — 260° unter Zersetzung schmolz, das aber auch von der stärksten kochenden Kalilauge unangegriffen blieb.

Beide genannten Körper, Dimethylanilin und alle unreinen Rückstände gingen durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure schliesslich in eine weissgelbe, schön krystallisirende Verbindung über, die immer genau bei 127° schmolz, dennoch aber bis jetzt noch keine guten analytischen Zahlen gegeben hat. Sie ist sehr leicht zu bereiten, indem man das Dimethylanilin in concentrirte Schwefelsäure löst und dann in rauchende Salpetersäure giesst. Die Flüssigkeit wird eine kurze Zeit gekocht, bis die ziemlich energische Reaction aufhört; beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von schönen, glänzenden Blättchen. Kalilauge färbt die alkoholische Lösung prachtvoll braunroth; in wässriger Lösung einwirkend entweicht beim Kochen ein Gemisch von Ammoniak und wahrscheinlich Dimethylamin; in der Lösung bleibt Kaliumpikrat zurück und war ausserdem Kaliumnitrit nachzuweisen. Die Reaction verläuft viel glatter bei der Anwendung von Natriumcarbonat.

Ueber die Resultate der weiteren Untersuchung dieses Körpers und der Reductionsprodukte der beiden Vorigen, hoffe ich bald näher berichten zu können.

Leiden, Universitäts-Laboratorium, 18. Mai 1877.

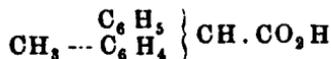
259. Th. Zincke: Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingegangen am 20. Mai; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

I. Ueber die p-Tolylphenylessigsäure. Von H. Tanisch.

Durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Benzol und Zinkstaub ist es Symons und Zincke¹⁾ gelungen, die Diphenylessigsäure leicht und in grösserer Menge darzustellen. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, diese Reaction auch auf andere aromatische Kohlenwasserstoffe auszudehnen, um die Homologen der Diphenylessigsäure zu erhalten und die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zur Herstellung aromatischer Biderivate der Essigsäure zu prüfen.

Bei Anwendung von Toluol gelingt die Reaction sehr leicht und man kann ohne Schwierigkeit grössere Mengen von Tolylphenylessigsäure



erhalten; ebenso tritt sie bei Anwendung von Xylol oder Cymol ein. Bis jetzt habe ich nur die bei Anwendung von Toluol entstehenden Säuren einem genaueren Studium unterworfen, da mir grade diese Säuren wegen ihrer Beziehung zu den Benzoylbenzoëssäuren Interesse zu verdienen scheinen.

Die Tolylphenylessigsäure ist ein Biderivat des Benzols, wie sich dieses sofort aus obiger Formel ergibt, sie muss also in drei isomeren Modificationen existiren und diese Modificationen werden bei geeigneter Oxydation unter CO₂ Abspaltung in die entsprechenden Benzoylbenzoëssäuren übergehen. Es war somit die Möglichkeit geboten, wenn bei der Reaction die Meta-Tolylphenylessigsäure sich bildete, zu der dritten bis jetzt noch nicht beschriebenen Benzoylbenzoëssäure zu gelangen.

Leider hat der Versuch ein anderes Resultat ergeben; die Reaction zwischen Toluol, Phenylbromessigsäure und Zink verläuft ähnlich wie die zwischen Toluol und Benzylchlorid; in vorwiegender Menge wird das Para-, in untergeordneter Menge das Orthoderivat gebildet, während die Metaverbindung unter den Reactionsprodukten in nach-

¹⁾ Diese Berichte VI, 1188. Ann. Chem. Pharm. 171, 121.