

Man darf wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass auch bei der Bildung der Nitrooxybenzoësäure die Substitution der Nitrogruppe am selben Orte stattgefunden habe, und dass also meine Nitrooxybenzoësäure eine Metanitroparaoxybenzoësäure sei.

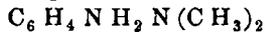
Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Bartb.

138. C. Wurster: Ueber die Methylderivate des Paraphenyldiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Reduktionsprodukt des Nitrosodimethylanilins wurde zuerst von Schraube ¹⁾ untersucht und als Phenylendimethyldiamin beschrieben. Gleichzeitig stellte Weber ²⁾ das Paraamidodimethylanilin aus dem Nitrodimethylanilin dar, welches aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Phenylendimethyldiamin identisch ist. Wenn das in mancher Beziehung interessante Dimethylparaphenyldiamin, welches mit Leichtigkeit in beliebiger Menge zu beschaffen ist bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde, so liegt der Grund hiervon wohl hauptsächlich an den wenig erquicklichen Eigenschaften, welche diesem Körper von den Entdeckern zugeschrieben worden sind. Schraube sagt hierüber: „Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum bleibt eine durchsichtige, feste Masse von röthlicher Farbe und krystallinischer Structur zurück, welche sehr bald sich zu zersetzen beginnt, wobei sie trübe wird und eine schwärzliche Färbung annimmt.“

Weber's Angaben sind noch weniger Vertrauen erweckend; er schreibt: „Durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Natronlauge, Schütteln mit Aether u. s. w. wurde die Base als Oel erhalten. Destillirt, geht sie nahezu unverändert über und zwar zunächst als klare, farblose Flüssigkeit; diese bräunt sich indessen sehr rasch und wird zu einer schmierigen, dickflüssigen Masse. Unter diesen Umständen hat die Reindarstellung der Base ihre Schwierigkeiten, wie denn auch die Verbrennung nur annähernd zur Formel



stimmende Werthe lieferte.

In jüngster Zeit ³⁾ ist das Dimethylparaphenyldiamin oder ein naher Abkömmling desselben auch für die Farbentechnik nutzbar gemacht worden.

¹⁾ Schraube, diese Berichte VIII, 619.

²⁾ Weber, diese Berichte VIII, 715 und X, 761.

³⁾ Badische Anilin und Sodafabrik. Diese Berichte XI, 1705.

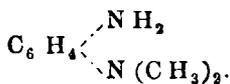
Da Prof. Baeyer wünschte, dass die Untersuchung über das Dimethylparaphenyldiamin fortgesetzt würde, so stellte ich Versuche zur rationellen Darstellung der Base an. Durch eine kleine Abänderung des früher angewandten Verfahrens gelang es mir leicht, das Reductionsprodukt des Nitrosodimethylanilins in grösserer Menge in völlig reinem Zustande und dann mit wesentlich andern Eigenschaften als den von Schraube und Weber angegebenen zu erhalten.

Das als Ausgangsmaterial dienende Nitrosodimethylanilin wird erhalten durch Lösen von 200 g Dimethylanilin des Handels in 500 g Salzsäure, die mit 1000 g Wasser verdünnt sind. Zu dieser Lösung wird langsam unter Umschütteln und guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsaures Natron, in möglichst wenig Wasser gelöst, gebracht. Der entstandene gelbe Niederschlag von salzsaurem Nitrosodimethylanilin wird gut abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und zwischen Tuch abgepresst. Etwa vorhandenes Monomethylanilin ist zum grössten Theil als Nitrosamin in der Mutterlauge enthalten. Zur Reduction wird granulirtes Zinn mit Salzsäure übergossen, das grob gepulverte Nitrososalz langsam eingetragen und Anfangs in mässiger Wärme reducirt. Späterhin muss, um das Zinndoppelsalz in Lösung zu erhalten, etwas stärker erwärmt werden. Die vom überschüssigen Zinn abgegossene Flüssigkeit kann nun direct in Natronlauge eingegossen werden, zweckmässiger lässt man das in Salzsäure und in Wasser schwer lösliche Zinndoppelsalz gestört krystallisieren und filtrirt von der zinnhaltigen Mutterlauge ab. Durch Sättigen der Mutterlauge mit gasförmige Salzsäure scheidet sich nach einiger Zeit noch mehr des Doppelsalzes in oft sehr schönen ausgebildeten, messbaren Krystallen ab.

Das feinvertheilte Zinndoppelsalz wird zur Gewinnung der freien Base direkt durch Natronlauge zersetzt, indem man dasselbe mit Natronlauge übergiesst oder noch besser in Natronlauge einträgt. Trifft man die richtigen Bedingungen, so löst sich alles Zinn in der alkalischen Flüssigkeit auf, die Base schwimmt als bräunliches Oel auf der warmen Lauge und kann so oder unter Zusatz von Benzol abgehoben, getrocknet und destillirt werden. Häufig jedoch umhüllt die ausgeschiedene Base einen Theil der Zinnverbindungen und bildet mit diesen dicke, zähe Kittklumpen, welche zu Boden fallen. Es bleibt dann nichts übrig als die ganze Masse wiederholt mit Aether auszuschütteln. Man kann auch die Flüssigkeit von den Klumpen abgiessen und für sich ausschütteln. Der Kitt wird auf einem Filter mit warmen Wasser behandelt, die Base löst sich auf, die Klumpen zerfallen. Aus der wässerigen Lösung wird die Base durch concentrirte Natronlauge abgeschieden und mit Benzol oder Aether extrahirt.

Wird die freie Base oder die Lösung derselben in Benzol und Aether sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet, so steigt nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel bei der Destillation das Thermometer rasch auf 250° und es destillirt bei 250—257° ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches zuweilen schon im Kühlrohr, jedenfalls beim Abkühlen oder beim Hineinbringen einer Spur festen Dimethylparaphenylen-diamins erstarrt, wobei sich einzelne Spiesse bilden, die sich von einer Gefässwand bis zur gegenüberliegenden ziehen. Das Rohprodukt giebt an Papier noch geringe Mengen eines flüssigen Körpers ab; ist dieser durch wiederholtes Abpressen entfernt und die wieder geschmolzene Base erstarrt, so verändert sich dieselbe auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure nur äusserlich. Rein weiss erhält man die Base durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroin. Am besten gelangt man zum Ziele durch Auflösen des gut abgepressten Körpers in wenig warmem Benzol und langsamen Zusetzen von warmen Ligroin. Ein Theil der Verbindung fällt ölförmig aus und reisst alle färbenden Bestandtheile mit nieder. Auf weitem Zusatz von kaltem Ligroin und einem Krystall der Base krystallisirt dieselbe in weissen, asbestähnlichen, langen Nadeln aus. Behandelt man das so erhaltene Produkt mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge warmen Ligroins, so wird beim Erkalten der Flüssigkeit eine absolut reine Verbindung erhalten, welche sich auch bei wochenlangem Liegen im Laboratorium, nur von einem Trichter bedeckt, nicht färbte. In unreinem Zustande nahmen die Krystalle nach einigen Wochen eine schwach röthliche oder violette Färbung an. Die flüssige, nicht erstarrte Base wird durch die Luft rasch verändert und schmierig. Besser halten sich die Krystalle unter Ligroin. Aus 100 g Dimethylanilin wurden in der Regel 50—60 g reine Base erhalten.

Die Analyse der einmal aus Ligroin umkrystallisirten Base ergab folgende Zahlen:



	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	Gefunden
C	70.59	70.83
H	8.82	9.12
N	20.58	20.67.

Das rohe Dimethylparaphenylen-diamin schmilzt bei 38—39°, durch mehrfaches Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt bis auf 41°. Die reine Base siedet ganz unzersetzt bei 257° (Zincke'sches Thermometer ganz im Dampf). Das Destillat ist Anfangs farblos, da die Luft jedoch auf die warme, flüssige Base rasch gelbfärbend einwirkt, so ist es zweckmässig, die Destillation in einem Wasserstoffstrom vorzunehmen.

Die Base bildet, aus warm gesättigten Lösungen erhalten, lange, weisse Nadeln, beim Verdunsten der Lösung in Ligroin erhält man dicke, kurze Prismen mit ausgebildeter Basis. Die geschmolzene und stark erhitzte Base, obwohl von ausserordentlicher Krystallisationsfähigkeit zeigt leicht Ueberschmelzungserscheinungen. Es ist deshalb vortheilhaft sowohl beim Umkrystallisiren, als auch zur flüssigen Base, immer einen Krystall hinzuzusetzen. Dieser bewirkt in allen Fällen rasches Erstarren.

Die Base ist leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. etwas weniger in Aether, schwerer in Ligroin. Mit Wasserdämpfen geht dieselbe in geringer, jedoch deutlich nachweisbarer Menge über.

Die Salze des Dimethylparaphenylendiamins sind in Wasser leicht löslich und wurden schon früher theilweise beschrieben und analysirt. Das schwefelsaure Salz wurde aus der heissgesättigten, wässerigen Lösung häufig in schönen, weissen Blättchen erhalten.

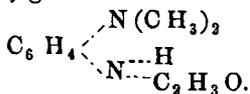
Acetyldimethylparaphenylendiamin.

Essigsäureanhydrid wirkt heftig auf die freie Base ein; aber auch durch Kochen mit Eisessig bildet sich das Acetylderivat.

50 g der Base, 100 g Eisessig wurden am Rückflusskühler gekocht und von Zeit zu Zeit eine Probe genommen, dieselbe über freier Flamme so lange abdestillirt, bis aller Eisessig vertrieben und die schweren Dämpfe der Base oder des Acetylderivats erschienen. Nach 3stündigem Kochen erstarrte der Rückstand der so erhaltenen Probe beim Abkühlen vollständig. Es wurde nun der Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Nachdem der Eisessig entfernt war, stieg das Thermometer rasch bis nahe auf 360° und es destillirte ein schwach gefärbtes, nach Essigsäure riechendes Oel über, welches in der Kühlröhre erstarrte. Dasselbe schmolz bei 128°. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin, dann aus heissem Wasser, stieg der Schmelzpunkt auf 130°.

Die Acetverbindung siedet unter schwacher Zersetzung bei 355°, das destillirte Produkt färbt sich an der Luft dunkel, das Umkrystallisirte ist ganz luftbeständig.

Das Acetyldimethylparaphenylendiamin ist leicht löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Erkalten der heiss gesättigten, wässerigen Lösung erstarrt der ganze Inhalt zu einer aus kleinen, glänzenden Blättchen oder Nadelchen bestehenden Masse. Auch aus der Lösung in Benzol werden durch Zusatz von Ligroin die weissen, silberglänzenden Blättchen erhalten. Aus Alkohol entstehen grössere, flache, gezackte Nadeln. Die Analyse ergab:



Berechnet für	$C_{10}H_{14}N_2O$	Gefunden
N	15.74	15.85
H	7.86	8.05
C	67.41	66.56.

Die Lösungen des Dimethylparaphenylendiamins werden, wie schon Weber fand, durch verdünnte Oxydationsmittel prachtvoll roth gefärbt. Besonders schön wird die Färbung durch Zusatz einer verdünnten Lösung von Brom in Eisessig, Jod, Chlorkalk, Chromsäure, Eisenchlorid, salpetrige Säure. Die rothe Färbung verschwindet durch schweflige Säure, starke Mineralsäuren und Alkalien, erscheint aber beim Neutralisiren wieder. Es gelingt leicht, den rothen Farbstoff zu isoliren und bin ich mit der Untersuchung der Natur desselben zur Zeit noch beschäftigt.

Das Acetylderivat giebt eine rothviolette Färbung, jedoch nicht mit allen Reagentien wie die freie Base.

Tetramethylparaphenylendiamin.

Das Tetramethylparaphenylendiamin, sowie dessen Jodmethylderivate wurden schon vor längerer Zeit von Hofmann ¹⁾ dargestellt aber kaum beschrieben.

Jodmethyl wirkt schon in der Kälte auf die dimethylirte Base ein. Es wurde diese mit Natronlauge und überschüssigem Jodmethyl einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, das Jodmethyl abdestillirt, der erstarrte Kolbeninhalt mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Produkt ist nicht einheitlicher Natur; die erste Krystallisation schmolz bei 160° , die folgende bei 187° und stieg dann die Temperatur bis auf 250° . Wie es die Analyse wahrscheinlich macht, lag ein Gemenge des Jodmethylats des Tri- und Tetramethylparaphenylendiamins vor.

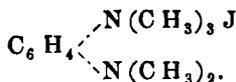


	Berechnet für	Gefunden bei 160°
	$C_{10}H_{17}N_2J$	schmelzendes Produkt
N	9.59	9.65
J	43.49	42.16.

Das Jodmethylat des Tetramethylparaphenylendiamins wird leicht in reinem Zustande erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf die tetramethylirte Base. Bringt man diese mit überschüssigem Jodmethyl zusammen, so löst sie sich zuerst darin auf, bald erstarrt die ganze Masse; durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol oder wenig heissem Wasser werden weisse, silberglänzende Blättchen erhalten, die bei 270° noch nicht schmelzen.

¹⁾ Hofmann, Jahresberichte für 1863, S. 422.

Die Analyse ergab:



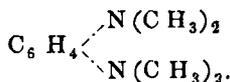
	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}$	Gefunden
N	9.15	9.26
J	41.50	41.33.

Da die Einwirkung des Jodmethyls die tetramethylirte Base weder glatt noch auf einfache Weise zu liefern schien, so versuchte ich deren Darstellung mit Hilfe von Methylalkohol und Salzsäure, nach welchem Verfahren, wie sich herausstellte, die erwartete Base ziemlich leicht und billig erhalten werden kann.

Erhitzt man je 10 g Dimethylparaphenylendiamin mit 8 g Salzsäure und 8 g Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf $170 - 180^\circ$ und steigt dann langsam bis auf 200° , so öffnen sich die Röhren unter geringem Druck und es entwickelt sich ein mit schwach blauer Flamme brennendes Gas. Ist man höher wie 200° gestiegen, so ist mehr Druck vorhanden, das Gas brennt mit grün gesäumter Flamme, beim alkalischmachen der dunkleren Flüssigkeit tritt ein intensiver Methylamingeruch auf. Der vereinigte Inhalt mehrerer Röhren wird mit Natronlauge versetzt; es scheidet sich ein grünlich gefärbtes Oel ab, welches bald erstarrt, und von der Mutterlauge durch Absaugen über Glaswolle getrennt, mit wenig Wasser ausgewaschen und abgepresst wird. In der mit Aether ausgeschüttelten Mutterlauge ist noch viel Base als Ammoniumverbindung vorhanden, dieselbe wurde nach E. Fischer's ¹⁾ Methode als saures ferrocyanwasserstoffsaures Salz isolirt, daraus durch Behandeln mit Kupfersulfat, Baryhydrat und Schwefelsäure die freie Ammoniumbase erhalten; diese gab beim Destilliren eine sehr reine, tetramethylirte Base.

Die rohe Base färbt sich noch an der Luft, dieselbe kann durch Destillation, Abpressen des Destillats und Umkrystallisiren aus Ligroin oder sehr verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Die Analyse des destillirten und einmal aus Alkohol umkrystallisirten Produktes ergab:



	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden
C	73.16	72.86
H	9.76	10.05
N	17.07	17.17.

Das Tetramethylparaphenylendiamin bildet glänzende, weisse oder schwach gelb gefärbte Blättchen die bei 51° schmelzen,

¹⁾ Liebig's Annalen, 190, 184.

(das Rohprodukt schmilzt bei 48—49°), es siedet ohne Zersetzung bei 260° (Thermometer ganz im Dampf) jeder Tropfen erstarrt sofort im Kühlrohr, welches fortwährend erwärmt werden muss. Die Base ist schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser und verdünntem Alkohol; leicht löslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform u. s. w. Die wässrige Lösung der Base färbt sich schon nach kurzem Stehen an der Luft tief violett blau. Die ätherische und die Ligroinlösung sind etwas beständiger. Die reine Base färbt sich an der Luft kaum, unreinere wird bald grau, wodurch sie ein silberähnliches Ansehen annimmt. Die Lösungen der Base, sowie diejenigen der Salze werden durch Oxydationsmittel intensiv blauviolett gefärbt; die Farbe verschwindet durch schweflige Säure, starke Mineralsäuren, langsam durch Natronlauge, wird jedoch durch kohlen-saures Natron nicht verändert. Die Untersuchung des blauen Körpers habe ich in Angriff genommen.

Die Salze der Tetramethylbase sind in Wasser leicht löslich; dargestellt wurden das salzsaure, das schwefelsaure und das Platindoppelsalz, sämmtlich durch Fällen der concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkoholäther.

Das salzsaure Tetramethylparaphenylendiamin bildet kleine, weisse Krystalle, die sich an der Luft röthlich färben.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$		Gefunden
Cl	29.95	29.76.

Das Platindoppelsalz, als gelbes Krystallpulver erhalten, löst sich in Wasser schon mit violetter Farbe auf, enthält also theilweise das Oxydationsprodukt.

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl, PtCl_4$		Gefunden
Pt	34.23	33.92.

Das schwefelsaure Salz bildet schöne, perlmutterglänzende Blättchen und ist, wie die Analyse zeigt, ein saures Salz.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2, 2H_2SO_4$	Gefunden	
S	17.78	bei 100° getrocknet	bei 110° getrocknet
		16.94	17.29.

139. C. Wurster: Ueber das Nitrodimethylanilin.

Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als wahre Nitrosoverbindung geht das Nitrosodimethylanilin, wie Schraube ¹⁾ zeigte, durch Einwirkung oxydirender Agentien mit Leichtigkeit in das Nitrodimethylanilin über. Weber ²⁾ er-

¹⁾ Schraube, diese Berichte VIII, 621.

²⁾ Weber, diese Berichte VII, 714; X, 761.