

(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 <sup>1)</sup> zeigte, durch Einwirkung oxydirender Agentien mit Leichtigkeit in das Nitrodimethylanilin über. Weber <sup>2)</sup> er-

<sup>1)</sup> Schraube, diese Berichte VIII, 621.

<sup>2)</sup> Weber, diese Berichte VII, 714; X, 761.

hielt durch directes Nitriren des Dimethylanilins ein Mononitroderivat, welches er in Paraphenylendiamin überführte. Da nun nach Baeyer das Nitrosophenol zur Parareihe gehört, so müssten allem Anscheine nach die beiden Nitroprodukte von Schraube und Weber identisch sein. Ersterer giebt den Schmelzpunkt seines Derivates zu  $169^{\circ}$  <sup>1)</sup> an und glaubt, dass dasselbe mit Säuren krystallisirende Salze gebe, während Weber den Schmelzpunkt des direct erhaltenen Nitrodimethylanilins trotz vielfachen Umkrystallisirens nur auf  $162-163^{\circ}$  bringen konnte und nicht im Stande war, salzartige Verbindungen seines Körper zu erhalten. Schraube's Angaben in den Berichten sind in Kolbe's Lehrbuch <sup>2)</sup> übergegangen, während die, wie wir sehen werden, richtigeren Beobachtungen Weber's, nicht berücksichtigt worden sind. Ich habe nun alle betreffenden Versuche wiederholt und theile die Resultate hier in Kürze mit.

Die Oxydation des salzsauren Nitrosodimethylanilins durch übermangansaures Kali gelingt sehr leicht. Misslich ist jedoch das Ausschütteln mit Aether, da das Nitrodimethylanilin nur wenig löslich in Aether ist und deshalb häufig und mit sehr viel Aether ausgeschüttelt werden muss. Besser dürfte es sein, die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne zu bringen und mit warmem Benzol auszuziehen. Das einmal aus Alkohol umkrystallisirte Nitrodimethylanilin schmolz bei  $159^{\circ}$ ; erst durch mehrfache Wiederholung dieser Operation stieg der Schmelzpunkt etwas über  $160^{\circ}$ . Das Nitrodimethylanilin löst sich leicht in conc. Salzsäure, auf Zusatz von ganz wenig Wasser entsteht ein dicker, gelber Niederschlag, der sich jedoch als freier Nitrokörper erwies. Zu der Lösung des Körpers in Salzsäure wurde überschüssige conc. Platinchloridlösung gesetzt, die Flüssigkeit blieb klar, ebenso nach Zusatz von viel absolutem Alkohol und Aether. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel krystallisirten aus der salzsauren Platinlösung dicke, gelbe Nadeln, die, mit Wasser gut abgewaschen, ohne Rückstand zu hinterlassen verbrannten und bei  $160^{\circ}$  schmolzen. Es erscheint demnach sehr wahrscheinlich, dass Weber's Ansicht die richtige ist und dass das Nitrodimethylanilin keine Salze bildet.

Die Angaben Weber's über die Darstellung des Nitrodimethylanilins kann ich durchaus bestätigen. Es entsteht sofort ein schön krystallisirtes, nahezu reines Produkt, welches bei  $160^{\circ}$  schmilzt und alle Eigenschaften des aus Nitrosodimethylanilin erhaltenen Kör-

<sup>1)</sup> Erst nach Beendigung dieser Untersuchung kam mir Schraube's Dissertation (Strassburg, März 1875) zu Gesicht. Schraube giebt dort S. 42 den Schmelzpunkt des Nitroproduktes zu  $160^{\circ}$  an, es scheint demnach die Angabe  $169^{\circ}$  in den Berichten auf einen Druckfehler zu beruhen.

<sup>2)</sup> Kolbe, Lehrbuch, III. Band, I. Abthl. S. 179.

pers zeigte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Chloroform stieg der Schmelzpunkt auf 162°.

Ich reducirte das reine Nitrodimethylanilin von Weber mit Zinn und Salzsäure, goss vom überschüssigen Zinn ab, versetzte mit Natronlauge, schüttelte die Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus, trocknete das schwach gelb gefärbte, ätherische Extract mit Chlorcalcium und erhielt so beim Abdestilliren des Aethers ein gelb gefärbtes Oel. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen. Nachdem die letzten Antheile des Aethers verjagt waren, stieg das Thermometer rasch auf 255°, es ging das ganze Produkt vom ersten bis letzten Tropfen bei 257° über. Ein kleiner Krystall von Dimethylparaphenylendiamin, aus Nitrosodimethylanilin erhalten, in das gelbe Destillat gebracht, fing sofort zu wachsen an, nach einer Minute war fast das Ganze krystallinisch erstarrt und schmolz bei 38—39°. Später erstarrte das Destillat von selbst in der Kühlröhre und zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung der Base ergab mit Oxydationsmitteln die auch schon von Weber beobachteten, für das Dimethylparaphenylendiamin charakteristischen Farbentöne. Es ist demnach an der Identität dieser beiden Nitrodimethylaniline nicht zu zweifeln. Das Nitrodimethylanilin schmilzt bei 162° und bildet keine salzartigen Verbindungen.

Zur Darstellung des Dimethylparaphenylendiamins eignet sich das Nitrosoderivat am besten, hingegen ist zur Gewinnung des Nitroproductes directes Nitriren nach Weber vorzuziehen.

#### 140. R. Sendtner: Ueber die Einwirkung von Oxalsäureäthyläther auf Dimethylparaphenylendiamin.

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

Erwärmt man gleiche Moleküle von trockenem Oxaläther mit reinem, nach Wursters Angaben dargestellten Dimethylparaphenylendiamin, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Die Reaction wird beendet, indem man das Gemisch bis nahe zum Sieden erhitzt, wo die Einwirkung lebhafter wird und sich ohne weitere Wärmezufuhr vollzieht. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem harten Krystallkuchen. Da es sich als vortheilhaft erwies, mit etwas überschüssigem Oxaläther zu arbeiten, so besteht die Reactionsmasse aus unangegriffenem Oxaläther und dem Aether der Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure neben zugleich entstandenem Diparaamidodimethylphenyloxamid. Zerkleinert man den Krystallkuchen und behandelt mit Aether, so wird aller Oxaläther entfernt. Durch warmen Alkohol lässt sich der Oxaminsäureäther von dem Anilid, welches als gelber