

Ein höherer Wassergehalt kann nur in einem nicht völlig getrockneten Präparat gefunden sein; ein niedrigerer Wassergehalt ist zu erklären entweder durch begonnene Verwitterung, oder durch eine Beimengung der von mir entdeckten Verbindung $\text{Ba O}_2 \cdot \text{H}_2 \text{O}_2$.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, $\frac{25. \text{März}}{6. \text{April}}$ 1880.

215. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer, aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. April 1880.)

Die von mir bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Resultate bezogen sich nur auf das Verhalten des Dimethylanilins bei den mannigfaltigen Condensationsvorgängen.

Es schien nun nicht ohne Interesse, auch die Homologen dieser Base in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, namentlich bezüglich derjenigen Reaktionen, welche zu Triphenylmethanabkömmlingen führen konnten. Es wurden deshalb die drei isomeren Dimethyltoluidine in ihrem Verhalten gegen Benzaldehyd studirt. Es hat sich dabei als Resultat ergeben, dass das Dimethylparatoluidin mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink selbst nicht bei $120\text{--}130^\circ$ zu reagiren vermag. Nach mehrstündigem Digeriren bei dieser Temperatur liess sich alles Dimethylparatoluidin durch Abdestilliren mit Wasserdampf wiedergewinnen.

Dimethylorthotoluidin wirkt auf Bittermandelöl zwar ein, jedoch viel schwerer als Dimethylanilin; wenn man selbst bei $120\text{--}130^\circ$ operirt, findet die Einwirkung nur langsam statt. Die gebildete Base wurde bisher nur in geringer Menge rein erhalten, so dass es noch nicht feststeht, ob dieselbe dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan homolog ist.

Das Dimethylmetatoluidin ist dagegen durch ebenso grosse Reaktionsfähigkeit, Bittermandelöl gegenüber, ausgezeichnet, wie Dimethylanilin, indem die Condensation schon bei Wasserbadtemperatur vor sich geht.

Jedoch besitzt auffallender Weise die entstehende Base, welche nach den von C. Riedel damit angestellten Analysen, dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan völlig analog zusammengesetzt ist, nicht die Fähigkeit, durch Oxydation einen Farbstoff zu liefern. Auch die erwähnte Base aus Dimethylorthotoluidin vermag nicht durch gelinde Oxydation in einen Farbstoff überzugehen.

Da hiernach keines der drei methylirten Toluidine im Stande ist, eine der Bittermandelölgrün analoge Reaktion zu geben, so hat man

in diesem Verhalten einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen den Toluidinen und dem Anilin.

Die Unfähigkeit des Dimethylparatoluidins mit Benzaldehyd in Reaktion zu treten, hängt offenbar mit der Stellung der Amidogruppe zum Methyl zusammen. Nach meinen Erfahrungen scheint kein Parasubstitutionsprodukt des Dimethylanilins im Stande zu sein, mit Aldehyden, Alkoholen etc. Condensationsprodukte zu liefern. So vermag Bittermandelöl weder auf das bei 160° schmelzende Paranitrodimethylanilin, noch auch auf das bei 55° schmelzende Monobromdimethylanilin einzuwirken, welch letzteres nach den Untersuchungen von Wurster und Beran ¹⁾ ebenfalls ein Paraderivat ist.

Der Grund für dieses Verhalten liegt offenbar darin, dass bei der Verkettung durch den Methanrest die Amidogruppen zum Methan in die Parastellung treten.

Dass dies sich wirklich so verhält, geht andererseits auch aus dem Verhalten des Dimethylanilins bei analogen Condensationsvorgängen hervor; so bildet sich nach Michler ²⁾ bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf diese Base die Paradimethylamidobenzoëssäure, ferner giebt, wie von mehreren Forschern constatirt wurde, das Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei der Oxydation reichliche Mengen von Chinon.

Aus den Amidoderivaten des Triphenylmethans konnte ich bisher zwar kein Chinon erhalten, wahrscheinlich, weil der Triphenylmethankern nur schwierig gespalten wird.

Benzaldehyd und Dimethylmetatoluidin.

Wie schon bemerkt, hat Hr. C. Riedel auf meine Veranlassung die Einwirkung dieser Körper studirt. Ich theile hier dessen Beobachtungen mit.

Zur Darstellung der neuen Base rührt man zu dem Gemenge von 5 Th. Dimethylmetatoluidin und 2 Th. Benzaldehyd soviel Zinkchlorid, dass eine breiige Masse entsteht und erhitzt diese im Oelbade unter sorgfältigem Umrühren mehrere Stunden auf 120—130°. Hierauf fügt man zu der etwas abgekühlten Masse Wasser und lässt unter Schütteln vollständig erkalten. Das Chlorzink lässt sich durch Waschen mit Wasser leicht und bequem entfernen. Man destillirt darauf das überschüssige Dimethylmetatoluidin, sowie das Bittermandelöl ab und reinigt die zurückbleibende Base durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Abpressen von anhaftendem Oele. Schneller erreicht man die Reindarstellung, wenn man die rohe Base in verdünnter Schwefelsäure löst und diese Lösung mit Thierkohle behandelt. Die

¹⁾ Diese Berichte XII, 1820.

²⁾ Diese Berichte XI, 400.

abgekühlte Lösung wird mit Ammoniak gefällt und die Base aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so schöne, dicke Prismen, die bei 109° schmelzen. Die Base ist leicht löslich in Mineralsäuren, wird jedoch aus diesen Lösungen durch essigsäures Natron wieder gefällt. In Benzol, heissem Alkohol und Aether löst sie sich leicht, schwerer in Ligroin, in Wasser ist sie so gut wie unlöslich.

	Gefunden	Ber. f. $C_{25}H_{30}N_2$
C	83.68	83.80
H	8.52	8.38
N	7.96	7.82.

Die Base ist also ganz analog der aus Dimethylanilin und Benzaldehyd erhaltenen, zusammengesetzt.

Platinsalz. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben Niederschlag dieses Salzes, welches aus heissem Wasser in schönen, goldgelben Kryställchen erhalten wird. Beim Trocknen oxydirt sich das Platinsalz theilweise, so dass sein Wassergehalt nicht durch Wärmezufuhr bestimmt werden konnte.

Das lufttrockne Salz enthielt 24.32 pCt. Platin, während sich für $C_{25}H_{30}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ an Platin 24.44 pCt berechnen.

Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Chloranil wurde kein Farbstoff erhalten. Die Untersuchung dieser aus Dimethylmetatoluidin erhaltenen Base wird fortgesetzt.

Schliesslich sei an dieser Stelle noch einer neuen Reaktion des Dimethylanilins gedacht, welche höchst wahrscheinlich auf Bittermandelölgrünbildung beruht. Lässt man Benzoësäure auf Dimethylanilin bei Gegenwart wasserentziehender Mittel einwirken, so entsteht, wie ich vor einigen Jahren ¹⁾ gezeigt habe, Dimethylamidobenzophenon. Erwärmt man dagegen Benzoësäureanhydrid gelinde mit Dimethylanilin und Chlorzink, so tritt sofort die prächtige Farbe eines grünen Farbstoffs auf, der allem Anschein nach Malachitgrün ist. Es wäre dies bereits die vierte Darstellungsweise dieses Farbstoffs.

Auch andere Säureanhydride, wie Essigsäureanhydrid, sollen in ihrem Verhalten zu Dimethylanilin und Chlorzink studirt werden.

216. S. Reymann: Ueber ein Produkt der Einwirkung von Königswasser auf Orcin.

(Eingegangen am 13. April 1880.)

Schon wiederholt wurden Versuche angestellt, Königswasser, beziehungsweise dessen Dämpfe, oder analoge Verbindungen auf organi-

¹⁾ Diese Berichte X, 958.