

statirt, dass er mit Salzsäure und Platinchlorid eine gute krystallisierende Verbindung bildet. Vermuthlich liegt hier der dritte Bestandtheil oder Derivate desselben vor.

Die fernere Untersuchung, mit der ich beschäftigt bin, wird hoffentlich einen näheren Einblick in die Constitution der erwähnten Körper gestatten.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 499. E. Lippmann und R. Lange: Ueber Condensation tertiärer Basen mittelst Stickoxyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.]

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. November.)

Die Einwirkung von Stickoxyd auf organische Körper verläuft träge, wenn man mit grösseren Mengen Substanz arbeitet, da erst nach Tagen, Wochen ein Theil verändert wird. Wir studirten zunächst die Einwirkung auf primäre Basen, wie Anilin, Toluidin, wobei Stickoxyd ähnlich wie salpetrige Säure zu wirken scheint. Als Stickoxyd in die salzsaure Lösung des Anilins geleitet wurde, schieden sich stahlblaue Nadeln ab, wahrscheinlich das Chlorhydrat des Amidoazobenzols, bei geringerer Concentration hingegen entsteht die letztere Base, gelbe Nadeln, die durch Salzsäure cochenillroth gefärbt werden, welche den Schmelzpunkt von  $127^{\circ}$  C. zeigen. Erwärmt man die Lösung, welche noch viel unverändertes Chlorhydrat enthält, auf  $100^{\circ}$  C., so entsteht ein blauer Farbstoff, vielleicht Azodiphenylblau, dessen Untersuchung noch im Gange ist. Vollkommen verschieden von jener der salpetrigen Säure verläuft die Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Basen; während letztere, wie Baeyer und seine Schüler gefunden haben, Nitroverbindungen bilden, ist dies, wie unsere Versuche darthun, und wie man wohl a priori zu denken berechtigt war, beim Stickoxyd nicht der Fall. Das zu unseren Versuchen benutzte Dimethylanilin wurde uns im Zustande grosser Reinheit von C. F. A. Kahlbaum geliefert, destillirt war es vollkommen frei von Anilin und enthielt nur Spuren von Methylanilin; ob nun dieses die Reaktion entscheidend beeinflusst, wurde durch einen vergleichenden Versuch entschieden. Es wurde nämlich aus Acetanilid durch successive Behandlung mit Natrium und Jodmethyl und nachheriges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge chemisch reines Dimethylanilin dargestellt <sup>1)</sup>. Dies so hergestellte Präparat gab, mit Stickoxyd

<sup>1)</sup> Hepp, diese Berichte X, 327.

behandelt, ein vollkommen analoges Resultat wie die von Kahlbaum bezogene Theerbasis.

Das aus Kupfer und Salpetersäure dargestellte Stickoxyd enthält bekanntlich kleine Mengen Stickoxydul beigemischt; es wurde nun durch mehrere Tage dauernde Versuche constatirt, dass diese Verunreinigung ohne jede Einwirkung auf unsere Substanz ist. Ferner wurden Lösungen von Stickoxydgas in Eisenvitriol erwärmt; das so entwickelte, chemisch reine Stickoxyd erwies sich vollkommen gleichwirkend gegenüber dem aus Kupfer und Salpetersäure dargestellten. Endlich musste die Frage in Betracht gezogen werden, ob nicht die beim Oeffnen der Apparate durch Sauerstoffabsorption entstehende Untersalpetersäure — da die Versuche oft Wochen hindurch fortgesetzt wurden — jene Veränderung bewirke, die wir dem Stickoxyd zuschrieben. Es wurde nun in einer Reihe von Versuchen constatirt, dass die durch Erhitzen von salpetersaurem Blei bereitete Untersalpetersäure Dimethylanilin verkohlt, während bei Gegenwart von Lösungsmitteln die Reaktion zwar gemässigt werden kann, aber doch verschiedene Produkte liefert, als bei Einwirkung des Stickoxyds. Schliesslich versuchten wir Untersalpetersäure im Entstehungszustand auf Dimethylanilin einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke wurden Flaschen mit Stickoxyd gefüllt, eine alkoholische oder essigsäure Lösung der Base zugesetzt und nun durch langsames Oeffnen des Korbes Luft zugelassen: hier hat man den Luftzutritt vollkommen in seiner Gewalt, trotzdem tritt partielle Verharzung ein.

Es wurden 500 g der Base in 510 g Alkohol (abs.) gelöst und Stickoxyd vier bis fünf Tage ohne Unterbrechung in der Kälte eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich Anfangs grün unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure, später, nach sechs bis zehn Tagen, roth, nach zwölf Tagen hatten sich ziegelrothe Nadeln ausgeschieden, von welchen man 5 bis 10 pCt. der angewendeten Menge der Base erhielt. Nach fortgesetztem Einleiten während drei bis vier Wochen bildet sich ein violetter Farbstoff und weisse, glänzende Blättchen, deren Bildung und Zunahme gleichzeitig erfolgt.

**Ziegelrothe Krystalle.** Dies erste Produkt der Einwirkung von Stickoxyd ist im Wasser nicht, wohl aber in geringer Menge in Aether, Alkohol, in ausgezeichneter Weise aber in siedendem Benzol löslich. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei  $266^{\circ}$  C., hierbei färbt sich diese grün, bleibt aber unzersetzt. In Eisessig lösen sich die Nadeln mit intensiv grüner Farbe, durch Zusatz von Wasser werden hieraus die ursprünglichen, rothen Krystalle gefällt; in Salzsäure löst sich die Substanz mit schön purpurrother Färbung. Das salzsaure Salz, sowie die übrigen Salze sind wenig beständig, schon beim Eindampfen werden dieselben zersetzt. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid geben sie carminrothe Niederschläge, die nicht unverändert aus-

gewaschen werden können, gleichgültig, ob dies mit Wasser oder Alkohol geschieht. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde zur Reinigung in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt, wobei die sie begleitenden, weissen Blättchen gelöst bleiben, dann in Salzsäure gelöst, mit Soda gefällt und endlich sechs bis acht Mal aus chemisch reinem Benzol umkrystallisirt. Sämmtliche Elementaranalysen wurden im Bajonnettrohr ausgeführt.

I. 0.1245 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.3307 g CO<sub>2</sub> und 0.0931 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.2327 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.6169 g CO<sub>2</sub> und 0.1684 g H<sub>2</sub>O.

III. 0.1836 g, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt, 0.4862 g CO<sub>2</sub> und 0.146 g H<sub>2</sub>O.

IV. 0.2536 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.6732 g CO<sub>2</sub> und 0.1912 g H<sub>2</sub>O.

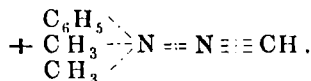
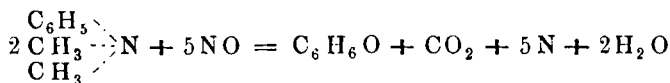
1) 0.0782 g gaben bei 10° C. und 740 mm 13 $\frac{4}{10}$  ccm Stickstoff.

2) 0.0908 g Substanz gaben bei 15° C. und 755 mm 15 ccm Stickstoff.

3) 0.1582 g gaben bei 10° C. und 755 mm 26 $\frac{8}{10}$  ccm Stickstoff.

	Gefunden				Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
	I.	II.	III.	IV.	
C	72.44	72.301	72.26	72.4	72.97 pCt.
H	8.305	8.04	8.82	8.37	8.10 -
N	19.83	19.8	20.1	—	18.92 -

Die Reaction zwischen Stickoxyd und Dimethylanilin erfolgt sehr wahrscheinlich:



Ob nun hier eine Azoverbindung, oder ein Amidin von etwa folgender Struktur  $\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle \text{N}$  vorliegt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Durch Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi erhält man eine weisse, krystallinische, gut charakterisirte Substanz, die, mit Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, Platin- und Eisenchlorid versetzt, bemerkenswerthe Farbenreactionen zeigt wie die Hydrazoverbindungen. Die alkalische Lösung des Reduktionsproductes reducirt Fehling'sche Lösung.

Tetramethyldiphenyldiamin. Diese Base, welche polymer mit dem Dimethylanilin ist, bildet weisse Blättchen, welche schönen Perlmutterglanz zeigen und bei 173° C. zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen. Dieselben bilden mit Säuren lösliche Salze, mit Ammoniak oder Alkalien werden sie aus der ursprünglichen Flüssigkeit mit noch anhaftendem Farbstoff gefällt. Zur Trennung wird der ausgefallte Niederschlag in Essigsäure gelöst, gefällt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt; an der Luft bläut sich die Base, ihr salzsaures Salz wird an der Luft grünblau.

I. 0.1782 g Substanz gaben, mit CuO im Bajonnetrohr verbrannt, 0.5159 g CO<sub>2</sub> und 0.1492 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1326 g gaben u. s. w. 0.3854 g CO<sub>2</sub> und 0.1132 g H<sub>2</sub>O.

III. 0.1312 g gaben u. s. w. 0.3822 g CO<sub>2</sub> und 0.108 g H<sub>2</sub>O.

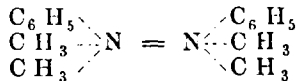
1) 0.1894 g gaben bei 18° C. und 747 mm 19.7 ccm N.

2) 0.1534 g gaben bei 19° C. und 748 mm 17.4 ccm N.

3) 0.1926 g gaben bei 10° C. und 751 mm 18.5 ccm N.

	Gefunden			Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N
	I.	II.	III.	
C	78.95	79.26	79.45	79.33 pCt.
H	9.3	9.02	9.14	9.09 -
N	11.79	12.12	11.32	11.57 -

Es liegt also jedenfalls ein Polymeres des Dimethylanilins vor, vielleicht



Bestätigt wird diese Ansicht durch die Analyse des Platindoppelsalzes. Dasselbe bildet sich, wenn eine wässrige Lösung der Substanz mit Salzsäure versetzt und mit Platinchlorid gefällt wird; es ist krystallinisch weiss und kann unter Umständen in Nadelchen erhalten werden. Dieselben sind in kaltem Wasser unlöslich und werden von Alkohol wie von andern organischen Substanzen reducirt. Der nach der Fällung erhaltene Niederschlag wurde auf ein Glaswollfilter gebracht, rasch gewaschen und im Vacuum getrocknet, da er sich sonst an der Luft blau färbt.

I. 0.3432 g gaben geglüht 0.0966 g Platin.

II. 0.2024 g gaben geglüht 0.0576 g Platin.

III. 0.1766 g gaben geglüht 0.0496 g Platin.

IV. 0.2806 g gaben geglüht 0.0788 g Platin.

1) 0.1432 g gaben 0.208 g AgCl.

2) 0.1296 g gaben 0.188 g AgCl.

3) 0.2634 g gaben 0.266 g CO<sub>2</sub> und 0.0942 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right] \text{N} \cdot 2 + 3 \text{HCl} + \text{PtCl}$
C	27.6	—	—	—	27.8 pCt.
H	3.9	—	—	—	3.6 -
Cl	35.8	35.79	—	—	35.98 -
Pt	28.14	28.15	28.09	28.1	28.53 -

Das Chlorhydrat der Base ist, wie schon oben erwähnt ist, eine grünblaue, krystallinische Substanz, deren Lösung beim Eindampfen Salzsäure verliert.

0.363 g gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0.337 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet für
	Cl	22.93	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right] \text{N} \cdot 2 (\text{HCl})_2$
			22.60 pCt.

Violetter Farbstoff. Derselbe bildet sich immer neben Tetramethyldiphenyldiamin als Hauptprodukt der Reaktion. Man destillirt den Alkohol sorgfältig ab, schüttelt den Rückstand, der theils unverändertes, theils verändertes Dimethylanilin enthält, mit Benzol, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt erscheint. Der nun als zähe Masse zurückbleibende Farbstoff wird zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und hierzu so lange käufliches Benzol hinzugefügt, bis die Lösung sich trübt. Nach 24 Stunden erhält man bereits grüne Nadeln vom bekannten Aussehen der Anilinfarbstoffe. Der grössere Theil scheidet sich aus der Lösung, wenn diese auf dem Wasserbade eingeeengt wird; die Mutterlauge derselben ist gelb, von Unreinlichkeiten gefärbt. Der so erhaltene Farbstoff schmilzt nicht mehr wie Anfangs unter Wasser, ist in demselben löslich und kann hieraus umkrystallisirt werden. In seinem Verhalten zeigt dieser Farbstoff grosse Aehnlichkeit mit dem von A. W. Hofmann ausführlich untersuchten Methylchlorhydrat <sup>1)</sup> des trimethylirten Rosanilins, welches durch Oxydation des Dimethylanilins mit Kupfernitrat und Kochsalz erhalten werden kann. Der erstere unterscheidet sich durch seine vollkommene Unlöslichkeit in einer Schwefelleberlösung, von 1.16 spec. Gewicht von dem Violet de Paris, da dieses unverändert gelöst wird.

Das Jodhydrat der Base ist im Wasser unlöslich, aber nicht krystallinisch, auch werden ihre Salze durch Ammoniak wie durch Aetzalkalien zersetzt.

I. 0.1311 g gaben, im Bajonnetrohr mit CuO verbrannt, 0.301 g CO<sub>2</sub> und 0.0909 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1497 g gaben 0.3453 g CO<sub>2</sub> und 0.102 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte VI, 352.

