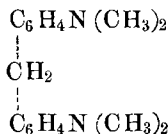


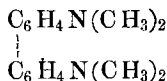
24. W. Michler und H. Pattinson: Uebër Tetramethylbenzidin.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Durch Einwirkenlassen von concentrirter Schwefelsäure auf Dimethylanilin erhielten Michler¹⁾ und Salathé eine Basè, deren physikalische Eigenschaften von Salathé ausführlich in seiner Inaugural-Dissertation, Zürich 1879, angegeben sind. Dieser Körper, dem die empirische Formel $C_{17}H_{22}N_2$ oder $C_{16}H_{20}N_2$ zukommt, soll nach dem Verfasser entweder ein isomeres Tetramethyldiamidodiphenylmethan:



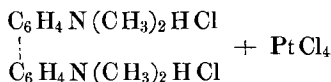
oder ein Benzidinderivat, nämlich Tetramethylbenzidin sein:



Um die Constitution dieser Base zu ermitteln, wurde die folgende Arbeit unternommen²⁾, aus welcher hervorgeht, dass die von Michler und Salathé entdeckte Base wirklich Tetramethylbenzidin ist.

I. Oxydation des Dimethylanilins mit Bleisuperoxid.

Dimethylanilin, in Schwefelsäure gelöst, wurde in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und circa 3 Moleküle Bleisuperoxyd nach und nach unter Umschütteln zugesetzt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde durch Filtration von dem Bleisulfat getrennt, mit Ammoniak übersättigt und Wasserdampf durchgeleitet, um das unzersetzte Dimethylanilin zu entfernen. Der zurückbleibende dunkelbraune flockige Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei prächtige farblose Nadeln erhalten wurden. Sie zeigten denselben Schmelzpunkt (195⁰), dieselben Löslichkeitsverhältnisse und dieselben Reaktionen gegen Eisenchlorid und Kupferchlorid wie die von Salathé entdeckte Base. Mit Platinchlorid liefern sie ein gelbes Doppelsalz, welches nach der Analyse die Formel:

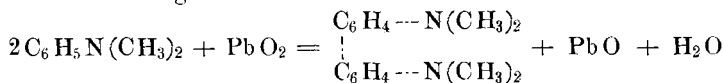


besitzt, woraus mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass durch Oxy-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1171.

²⁾ Pattinson, Inaugural-Dissertation, Zürich 1881.

dation des Dimethylanilins mit Bleisuperoxyd das Tetramethylbenzidin nach der Gleichung



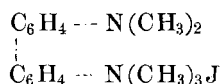
entsteht. Um dies nun zu bestätigen, stellten wir das Tetramethylbenzidin synthetisch aus dem Benzidin durch Methylierung dar.

II. Einwirkung von Jodmethyl auf Benzidin.

Das hierzu verwendete Benzidin wurde durch Behandeln von 100 g Nitrobenzol in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben mit 100 g festem Natronhydrat bereitet, in möglichst wenig Wasser gelöst unter allmählichem Zufügen von Zinkstaub. Nachdem die erste heftige Reaktion vorüber war, wurde die Masse im Oelbade, bis keine Reaktion mehr eintrat, erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wurde nun mit Wasser versetzt und filtrirt. Die abfiltrirte Masse, bestehend aus Azobenzol, Hydrazobenzol und Zinkstaub, wurde mit Salzsäure erhitzt, wobei das Azobenzol und Hydrazobenzol glatt in Benzidin übergeführt wurden. Das gebildete Benzidin wurde aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser isolirt.

Wir versuchten zunächst ein Dimethylbenzidin analog A. W. Hofmann's ¹⁾ Diäthylbenzidin durch Erhitzen von 1 Mol. Benzidin mit 2 Mol. Jodmethyl darzustellen, aber ohne Erfolg.

Löst man dagegen das Benzidin in Benzol auf und erhitzt mehrere Stunden lang mit Jodmethyl in zugeschmolzener Röhre auf 100—115°, so erhält man neben Jodwasserstoffsäurebenzidin einen Körper von der Formel:



ferner eine schmierige Masse, bestehend aus Benzidin und einem zweiten Körper, der sehr schwer von dem Benzidin zu trennen ist, wahrscheinlich unvollständig methylylirtes Benzidin.

Wendet man statt Benzol Methylalkohol als Lösungsmittel für das Benzidin an und erhitzt mit 5 Mol. Jodmethyl mehrere Stunden lang in zugeschmolzener Röhre bei einer Temperatur von 120° C., so wird sämtliches Benzidin ohne Schmiere glatt in obiges Ammoniumjodür verwandelt.

Das gelbe Reaktionsprodukt wird, nach Verjagung des Methylalkohols, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der entstehende grauflockige Niederschlag einige Male aus Wasser umkry-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 365.

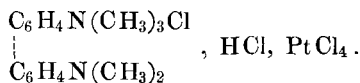
stallisirt, liefert schöne nadelförmige Krystalle, die in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich sind und einen Schmelzpunkt von 263° zeigen. Mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat geben sie keine charakteristischen Reaktionen. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{17}H_{23}N_3J$		Gefunden
C	53.40	53.88 pCt.
H	6.00	6.25 »
J	33.24	33.35 »

Durch Destillation dieses Körpers zerfällt er in Tetramethylbenzidin und Jodmethyl. Am besten gelingt die Spaltung durch Erhitzen von 1 Theil des gut getrockneten Ammoniumjodürs mit 2 Theilen Natronkalk in einer weiten Verbrennungsröhre im Verbrennungsofen unter Durchleiten von Kohlensäure. Die überdestillirende Base setzt sich zum grössten Theil als gelbe amorphe Masse an den kälteren Theilen der Röhre ab und löst sich zum kleineren Theil in der, in der vorgelegten Vorlage sich befindenden, Salzsäure auf. Um die Base zu reinigen, löst man sie in Salzsäure auf, fügt zu dieser Lösung die in der Vorlage enthaltene Salzsäure, fällt mit Ammoniak, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Die so erhaltene Base hat einen Schmelzpunkt von 195° und zeigt sich durch alle ihre Eigenschaften identisch mit der von Michler und Salathé durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure auf Dimethylanilin und der von uns durch Oxydation des Dimethylanilins mittelst Bleisuperoxyd erhaltenen Base.

Durch directe Methylierung ist es uns nicht gelungen, das Tetramethylbenzidin zu erhalten.

Das entsprechende Ammoniumchlorür des Tetramethylbenzidin entsteht durch Kochen der wässrigen Lösung des Ammoniumjodür mit frisch gefälltem Chlorsilber. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in gelblichen Krystallen, die bei 228° schmelzen. Es ist in Salzsäure löslich und liefert mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz von der Zusammensetzung



Beim Erhitzen zerfällt das Ammoniumchlorür in Tetramethylbenzidin und Chlormethyl.

Ein Versuch, das Tetramethylbenzidin durch Einwirkung von Natrium auf Bromdimethylanilin darzustellen, ergab negative Resultate. Diese Thatsache stimmt mit der Beobachtung von R. Anschütz und G. Schultz¹⁾ überein, welche ebenfalls bei der Einwirkung von

¹⁾ Diese Berichte IX, 1398.

Natrium auf halogensubstituirte Aniline, keine Amidodiphenyle erhalten konnten.

Derivate des Tetramethylbenzidins.

1. Das Dinitrotetramethylbenzidin entsteht als gelbrother Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Tetramethylbenzidin in verdünnter Salzsäure eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit zufügt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe schöne, gelbrothe Nadeln, die bei 188° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen sprechend für ein Dinitrotetramethylbenzidin von der Formel:

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	oder	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2(\text{NO}_2)_2$		I. II.
C 58.18		57.74 57.95 pCt.
H 5.45		5.74 5.36 »

Mit Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird das Dinitrotetramethylbenzidin reducirt und es entsteht das

2. Diamidotetramethylbenzidin. Nach dem Entzinnen, Eindampfen der Lösung und Fällen mit Ammoniak erhält man einen dicken, grauen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt in glänzenden Blättchen anschießt. Besser gelingt die Reinigung durch Lösen der unreinen Base in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle, Filtriren und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Nach dem Erkalten filtrirt man die Krystalle ab, saugt vor der Pumpe aus und wäscht mit absolutem Alkohol. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man das salzsaure Salz vollkommen rein, aus welchem man durch Ammoniak die freie Base als blendend weissen Niederschlag erhält. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die reine Base prächtig silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 168°. In heissem Alkohol ist die Base leicht, in kaltem schwer und in Wasser unlöslich.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Oxydationsmittel:

1. Eisenchlorid und Salzsäure erzeugen eine violette Färbung, die nach starkem Verdünnen mit Wasser unverändert bleibt.
2. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen eine braunrothe Färbung. Auf Wasserzusatz geht die Farbe in Roth über.
3. Kaliumpermanganat und Salzsäure rufen im Anfange keine Veränderung hervor, nach einiger Zeit aber färbt sich die Lösung roth.

Die Analyse ergab Zahlen stimmend für:

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	oder	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2(\text{NH}_2)_2$		I. II.
C 71.11		71.07 70.91 pCt.
H 8.15		7.72 8.20 »

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

25. Alfred Einhorn: Ueber die Herstellung von Orthonitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

Baeyer und Drewsen¹⁾ theilten vor einiger Zeit eine überraschende Synthese des Indigos mit, welche sie durch Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Aldehyd, Aceton, Brenztraubensäure und anderen Körpern in alkalischer Lösung ausgeführt haben; seit dieser Zeit hat der Orthonitrobenzaldehyd ein erhöhtes Interesse erlangt, welches noch gesteigert wurde, als man durch die Arbeiten derselben Forscher²⁾, durch diejenigen von Friedländer³⁾ und Friedländer und Göhring⁴⁾ auch auf die nahen Beziehungen der reducirten Condensationsprodukte des Nitroaldehyds zu den Chinolinabkömmlingen aufmerksam wurde. Trotz alledem kennen wir keine Methode, welche uns gestattet, nur einigermaassen erhebliche Mengen von Orthonitrobenzaldehyd herzustellen, denn die bisher publicirten diesbezüglichen Darstellungsweisen leiden alle an dem Mangel nur geringe Ausbeuten zu liefern und an der mehr oder minder grossen Unsicherheit der Methode selbst.

Ch. Rudolph⁵⁾ führt an, dass er bei der direkten Nitrirung von Bittermandelöl neben Metanitrobenzaldehyd in geringer Menge ein Oel erhalten hat, welches, da es bei der Oxydation *o*-Nitrobenzoesäure liefert, wahrscheinlich Orthonitrobenzaldehyd ist. Es ist ihm jedoch

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

²⁾ Diese Berichte XV, 2207.

³⁾ Diese Berichte XV, 2572.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 1833.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 310.