

## Mittheilungen.

### 361. A. W. Hofmann: Ueber das pentamethylirte Amidobenzol.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DLXXXXVI.]

(Eingegangen am 3. Juli.)

In einer schon vor mehr als zehn Jahren der Gesellschaft mitgetheilten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich eine Methode kennen gelehrt, aromatische Monamine im Benzolkern zu alkyliren, welche seitdem mit geringen Modificationen vielfach angewendet worden ist. Ausgangspunkt für diese Methode war die Beobachtung, dass die Einwirkung der Wärme auf die Salze ein- oder mehrfach ausserhalb des Benzolkerns alkylirter Monamine eine Wanderung der Alkylgruppe in den Kern bedingt, so dass aus secundären, tertiären und selbst quartären Verbindungen wieder primäre Monamine gebildet werden. Salzsäures Methylanilin z. B.: auf 300° erhitzt, verwandelte sich in salzsäures Tolidin. Ein gleiches Ergebniss wurde erzielt, als salzsäures Anilin und Methylalkohol einer hohen Temperatur unterworfen wurde. Dass sich mit Hülfe dieses Verfahrens zahlreiche höher gegliederte Amine würden erhalten lassen, konnte nicht zweifelhaft sein, in der That hatte ich auch damals schon unter den Producten der Einwirkung der Wärme auf ein Salz des trimethylirten Phenylammoniums eine hochsiedende, krystallisirte, primäre Base beobachtet, welche ich der Analyse nach als ein pentamethylirtes Amidobenzol ansprechen musste.

Leider war die Menge der bei diesen Versuchen gewonnenen Substanz zu gering, um eine eingehendere Untersuchung derselben vorzunehmen, so dass ich später nur noch ganz vorübergehend auf dieselbe zurückkommen konnte<sup>2)</sup>.

Die damals im Kleinen studirte Kernalkylierung der aromatischen Monamine ist seitdem Grundlage eines nicht unwichtigen fabrikatorischen Verfahrens geworden, welches Dr. Martius in die Anilinfarbenindustrie eingeführt hat. Man geht bei diesem Processe, bei dessen Verwerthung es sich zumal um die Darstellung von Cumidinen handelt, nicht von dem Anilin selber, sondern von den Xylidinen aus. Der Gedanke lag nahe, dass man bei der Untersuchung der Nebenproducte dieser Fabrikation gleichfalls auf das pentamethylirte Amidobenzol stossen werde. Im Sinne dieser Auffassung hab' ich denn auch diese Nebenproducte, welche mir Freund Martius in reichlicher Menge zur Verfügung gestellt hat, wiederholt zum Gegenstande eingehender Versuche gemacht. Früchte dieser Versuche sind das kry-

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte V, 720.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte VIII, 61.

stallisirte Cumidin<sup>1)</sup> und noch neuerdings ein tetramethylirtes Amidobenzol<sup>2)</sup> gewesen. Es ist mir jedoch nicht gelungen, den gesuchten Körper in diesen Producten aufzufinden. Indessen wurde bei diesen Versuchen beobachtet, dass sich die pentamethylirte Verbindung ganz regelmässig, obwohl nicht in grosser Menge, bei der Einwirkung der Wärme auf das Dimethylderivat des starren Cumidins erzeugt:



Das pentamethylirte Amidobenzol beansprucht in Folge seiner besonderen Zusammensetzung ein specielles Interesse. Wie das Anilin, das Amidobenzol, existirt die pentamethylirte Verbindung nur in einer einzigen Modification. Ich habe mich daher die Mühe nicht verdrissen lassen, den schwer zu beschaffenden Körper in hinreichender Menge darzustellen, um wenigstens einige der wichtigeren Abkömmlinge desselben studiren zu können. Zur Darstellung der pentamethylirten Base wird das Cumidin (1 Gew.-Thl.) am Rückflusskühler allmählich mit Jodmethyl (2 Gew.-The.) versetzt und die Mischung bis zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser lösen sich Methyl- und Dimethylcumidin sowie unverwandelt Cumidin in der Form von Jodhydraten und werden mit Alkali ausgeschieden. Das Gemenge der zwischen 220<sup>o</sup> und 230<sup>o</sup> siedenden Basen wird alsdann nochmals mit Jodmethyl (etwa zu gleichen Theilen) gemischt und in geschlossenen Röhren 8 Stunden lang auf 240—250<sup>o</sup> erhitzt. Das Digestionsproduct, eine dunkel gefärbte, krystallinische Masse, welche sich bei guten Operationen aus den Röhren herausziehen lässt, enthält neben harzigen Substanzen sowie erheblichen Mengen von Kohlenwasserstoffen (vorzugsweise Hexamethylbenzol), das pentamethylirte Amidobenzol mit anderen Basen in der Form von Jodhydraten. Dasselbe wird zunächst mit Wasserdampf behandelt, welcher die Kohlenwasserstoffe übertreibt, alsdann filtrirt und mit Natronlauge übersättigt, um die Basen in Freiheit zu setzen. Es scheidet sich eine Krystallmasse aus, die noch viel Oel enthält. Durch Waschen mit etwas Alkohol enthaltendem Wasser kann die grössere Menge des Oeles entfernt werden, die letzten Antheile lässt man von Papier einsaugen. Löst man die noch immer gefärbten Krystalle nunmehr in Salzsäure und fällt mit Natronlauge, so erhält man eine starre Base, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das reine pentamethylirte Amidobenzol darstellt. Das als Nebenproduct auftretende Oel besteht zum grossen Theil aus Dimethylcumidin, enthält aber auch noch primäre Basen (tetra- und pentamethylirtes Amidobenzol); es wird mit Jodmethyl weiter auf die pentamethylirte Base verarbeitet.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XV, 2895.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte XVII, 1912.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man bei der Darstellung des pentamethylirten Amidobenzols aus ökonomischen Gründen das Dimethylcumidin auch durch Digestion von salzsaurem Cumidin mit Methylalkohol bereiten kann. Die dimethylirte Base wird dann weiter mit Jodmethyl behandelt. Versuche, die pentamethylirte Base vom Tetramethylamidobenzol ausgehend zu gewinnen, haben keine besonders günstigen Ergebnisse geliefert. Man erhält gleichfalls die pentamethylirte Base, aber schon in Folge der ungleich schwierigeren Zugänglichkeit des Tetramethylamidobenzols bietet dieses Verfahren natürlich keinen Vortheil.

Das reine pentamethylirte Amidobenzol krystallisirt in grossen, oft wohl ausgebildeten, farblosen Nadeln, welche auf Wasser schwimmen und den Schmelzpunkt 151—152° besitzen. Die Base siedet ohne jede Spur von Zersetzung bei 277—278°. Das neue Amin ist unlöslich in Wasser, selbst in siedendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C <sub>11</sub>	132	80.98	80.94
H <sub>17</sub>	17	10.43	10.88
N	14	8.59	—
	163	100.00.	

Zur Feststellung der Zusammensetzung ist überdies das salzsaure Salz und das Platinsalz analysirt worden.

*Chlorwasserstoffsäures Salz.* Es ist ziemlich leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser und, wie die Chlorhydrate der meisten aromatischen Amine, sehr schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Zweigartig gruppirte, lange, dünne Nadeln.

Die Formel



verlangt 17.79 pCt. Chlor; in dem bei 100° getrockneten Salze wurden 17.95 pCt. gefunden.

*Platinsalz.* Langsam auskrystallisirt, schwer lösliche, rhombische Täfelchen; schnell ausgeschieden, büschelförmig gruppirte Blättchen. Das bei 100° getrocknete Salz enthält:



	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>22</sub>	264	35.89	35.99	—	—
H <sub>36</sub>	36	4.89	5.05	—	—
N <sub>2</sub>	28	3.81	—	—	—
Pt	194.6	26.45	—	26.56	26.46
Cl <sub>6</sub>	213	28.96	—	—	—
	735.6	100.00.			

Das *salpetersaure Salz* ist schwer löslich und krystallisirt in Nadeln; noch schwerer löslich sind das *Sulfat* und *Oxalat*, welche beide kleine Schuppen bilden. Das *Acetat* ist sehr löslich, die Lösung desselben wird durch Oxalsäure gefällt.

Die pentamethylirte Base liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid keine Farbenreaction; hat man derselben aber zuvor etwas Anilin beigefügt, so entsteht, wie ich bereits früher angegeben habe <sup>1)</sup>, ein dem Rosanilin analoger rother Farbstoff.

*Acetylverbindung des pentamethylirten Amidobenzols.* Sie wird leicht durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Aus Alkohol schießt sie in schönen bei 213° schmelzenden Nadeln an.

*In der Amidgruppe methylirte pentamethylirte Amidobenzole.* Durch Behandlung der Base mit Jodmethyl im Einschlussrohr bei 100° wurde als Jodhydrat leicht ein monomethylirtes Derivat erhalten. Mit Alkali in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es Krystallschuppen dar, welche den constant bleibenden Schmelzpunkt 60—61° zeigen. Es bildet ein in schönen Nadeln krystallisirendes Platinsalz. Die Formel



verlangt 25.48 pCt. Platin, gefunden wurden 25.48 pCt.

Wird das pentamethylirte Amidobenzol in Gegenwart von Alkali mit Jodmethyl am Rückflusskühler digerirt, so erhält man die dimethylirte Base, welche der monomethylirten in jeder Beziehung gleicht; nur der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger, nämlich bei 53—54°, gefunden. Sie bildet auch ein ganz ähnliches Platinsalz, in welchem 24.64 pCt. Platin gefunden wurden. Die Formel



verlangt 24.58 pCt.

Alle Versuche, die dimethylirte Pentamethylbase mit einem weiteren Molecul Jodmethyl zu vereinigen, sind fehlgeschlagen. Selbst bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150—170° findet keine Einwirkung statt. Es sei bei dieser Gelegenheit noch nachträglich bemerkt, dass auch die dimethylirte Tetramethylbase eine ähnliche Abneigung zeigt, sich mit Jodmethyl zu einer Ammoniumbase zu vereinigen.

*Isonitril des pentamethylirten Amidobenzols.* Die Base wurde in alkoholischem Natronhydrat gelöst und nach dem Zusatz von Chloroform eine halbe Stunde am Rückflusskühler erwärmt. Der penetrante Geruch des Isonitrils liess die pentamethylirte Verbindung alsbald als primäre Base erkennen. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Aether ausgeschüttelt

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte VIII, 61.

und die ätherische Lösung von unverändert gebliebener Base mit verdünnter Schwefelsäure befreit. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb das Isonitril als schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem die Substanz leicht löslich ist, werden farblose Krystalle erhalten, welche bei  $127-28^{\circ}$  schmelzen. Der Geruch der Verbindung, obschon noch immer unerquicklich genug, ist der geringeren Flüchtigkeit der Substanz wegen gleichwohl lange nicht so bewältigend, wie der der Isonitrile in den niederen Reihen. Der Körper, durch Abstammung und Umbildung hinreichend als



charakterisirt, ist nicht analysirt worden.

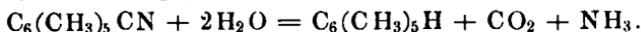
*Nitril des pentamethylirten Amidobenzols.* Wird das Isonitril nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt unter lebhafter Wärmeentwicklung eine Umsetzung. Bei einigermaassen erheblichen Mengen kann die Temperatur um mehr als  $100^{\circ}$  steigen. In wenigen Augenblicken ist das Isonitril seiner ganzen Masse nach in das isomere Nitril verwandelt, welches nunmehr bei gesteigerter Temperatur überdestillirt und in der Vorlage alsbald erstarrt. Das Nitril ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, obwohl minder leicht als das Isonitril, und in Aether. Aus Alkohol wird es in grossen, schönen, weissen Nadeln erhalten, welche bei  $168^{\circ}$  schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei  $290-92^{\circ}$ . Die Analyse führte zu der Formel:



Die Theorie verlangt 8.09 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 7.88 pCt.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Beständigkeit dieses Nitrils. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe in das Amid oder die Säure überzuführen. Die Umbildung zu Amid, welche sich in den niederen Reihen so leicht durch Auflösen des Nitrils in Schwefelsäure bewerkstelligen lässt, ist bei diesem Körper ohne Erfolg versucht worden. Eine Lösung desselben in Schwefelsäure kann Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und selbst längere Zeit auf  $100^{\circ}$  erhitzt werden, ohne dass man eine Einwirkung beobachtet. Beim Erhitzen unter Druck auf  $180^{\circ}$  mit concentrirter Salzsäure oder einer Lösung von Salzsäuregas in Alkohol erleidet das Nitril keine Veränderung. Geht man bei Anwendung von concentrirter Salzsäure bis zu einer Temperatur von  $230-250^{\circ}$ , so wird schon ein erheblicher Theil verkohlt. Erhitzt man mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einige Stunden auf  $220-230^{\circ}$ , so entsteht neben Ammoniak ein in heissem Alkohol löslicher und beim Erkalten krystallisirender Kohlenwasserstoff, welcher bei  $52-53^{\circ}$  schmilzt. Derselbe ist nicht analysirt worden. Man kann aber wohl nicht bezweifeln, dass hier das

Pentamethylbenzol vorliegt, dessen Schmelzpunkt von Friedel und Crafts<sup>1)</sup> zu 53<sup>0</sup> angegeben worden ist.



Ueberdies hab' ich bei dem Nitril des Tetramethylamidobenzols ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet.<sup>2)</sup> Dieses Nitril liess sich auch nicht in Amid und Säure verwandeln, lieferte aber bei der Einwirkung von Salzsäure bei hoher Temperatur unter Ammoniakabspaltung und Kohlensäureentwicklung ein tetramethylirtes Benzol, welches durch die Analyse identificirt wurde.

Da die gewöhnlichen Hilfsmittel für Ueberführung des Nitrils in Amide und Säuren nicht den erwünschten Erfolg hatten, so habe ich einige erst in letzter Zeit aufgefundene Umbildungsmethoden zu verwerthen gesucht. Von Radziszewski<sup>3)</sup> ist jüngst die interessante Beobachtung gemacht worden, dass sich die Nitrile unter dem Einflusse des Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von Alkali in Amide verwandeln. Auch dieses Verfahren versagte bei dem hier vorliegenden Nitril, während der Versuch mit Benzonnitril unter denselben Bedingungen vortrefflich gelang. Versuche, nach der von Tiemann<sup>4)</sup> aufgefundenen Methode, das Nitril durch Einwirkung von Hydroxylamin in ein Amidoxim überzuführen, sind ebenfalls fehlgeschlagen.

*Pentamethylirtes Phenol.* Zur Darstellung dieses Körpers wurde das schwefelsaure Salz der Base (3 Gew.-Thle.) mit einer Lösung von Kaliumnitrit (1 Gew.-Thl.) übergossen und alsdann in einer Kältemischung bis zur Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bald schied sich unter Gasentwicklung ein weisses Pulver aus, welches man abfiltrirte und nach der Destillation im Wasserdampfströme aus Alkohol umkrystallisirte. So wurden feine, weisse Nadeln von charakteristischem Phenolgeruch erhalten, welche bei 125<sup>0</sup> schmelzen und bei 267<sup>0</sup> sieden. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. der theoretischen. Mit Eisenchlorid zeigt dieses Phenol keinerlei Färbung. Bemerkenswerth ist die geringe Löslichkeit dieses Körpers in Alkalien. Kalte Natronlauge scheint fast ohne Wirkung. Beim Erwärmen erfolgt aber dann die Lösung. Einmal gelöst, scheidet sich das Phenol erst auf Zusatz einer Säure wieder aus. Das Phenol verbrennt nur schwierig, die Analyse musste im Sauerstoffströme ausgeführt werden. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

<sup>1)</sup> Friedel und Crafts, Ann. Chem. phys. (VI) I. 472.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte XVII, 1915.

<sup>3)</sup> Radziszewski, diese Berichte XVIII, 355.

<sup>4)</sup> Tiemann, diese Berichte XVII, 126.

	Theorie		Versuch
C <sub>11</sub>	132	80.48	80.84
H <sub>16</sub>	16	9.76	9.83
O	16	9.76	—
	164	100.00.	

*Methyläther des pentamethylirten Phenols.* Derselbe wird leicht gewonnen, wenn man Methyljodid in methylalkoholischer Lösung auf das Phenol (1 Mol.) in Gegenwart von Kalihydrat (1 Mol.) im Rohr bei 120° einwirken lässt. Aus dem Reactionsproducte wird der Ueberschuss von Alkohol und Methyljodid verdampft; auf Wasserzusatz fällt alsdann der Aether als Oel aus, welches schnell erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem derselbe leicht löslich ist, werden schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkte 63—64° erhalten. Die Formel



verlangt.

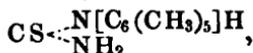
	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	80.90	80.77
H <sub>18</sub>	18	10.11	10.35
O	16	8.99	
	178	100.00.	

*Senföl des pentamethylirten Amidobenzols.* Es ist schon früher darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Monamine mit mehrfach methylirtem Benzolkern bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs vorwiegend Senföl liefern, während die Bildung von Dialkylsulfoharnstoff mehr und mehr zurücktritt. Dies ist auch bei dem pentamethylirten Monamin der Fall. Erhitzt man die Base (ohne Zusatz von Alkali) mit Schwefelkohlenstoff, bis sich nur noch sehr wenig Schwefelwasserstoff entwickelt — was immerhin mehrere Tage erfordert —, so hinterbleibt schliesslich eine krystallinische Masse, welche eine Mischung von Senföl und Sulfoharnstoff ist. Durch Destillation mit Wasserdampf geht ersteres als farbloses, nur noch sehr schwach senfölig riechendes Oel über, welches schnell erstarrt. Aus siedendem Alkohol werden Nadeln erhalten, welche bei 86° schmelzen. Die Formel



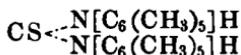
wurde durch eine Schwefelbestimmung bestätigt. Obiger Formel entsprechen 15.60 pCt. Schwefel; gefunden wurden 15.87 pCt.

Mit alkoholischem Ammoniak digerirt, verwandelt sich das Senföl in den aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Monoalkylsulfoharnstoff,



welcher bei 224° schmilzt. Er ist nicht analysirt worden. Der

*Dialkylsulfonharnstoff*, welcher bei der vorher beschriebenen Operation als Rückstand bleibt, ist in Alkohol sehr schwer löslich. In Eisessig löst er sich leichter; er krystallisirt aus demselben in weissen Nadeln, welche bei 252° schmelzen. Die Formel



erheischt 8.7 pCt. Schwefel; gefunden wurden 9.29 pCt.

Bei Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist mir von den HHrn. Dr. J. Frenzel und Dr. S. Ruhemann sehr dankenswerthe Hilfe geleistet worden.

### 362. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung der Wärme auf Acetyl- und Carbonylpyrrol.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass das Acetylpyrrol sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf ca. 300° in Pyrrylendimethyldiketon verwandelt. Zur Erklärung dieses Vorganges wurde schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass sich vielleicht, bei der hohen Temperatur, das Acetylpyrrol erst in Pyrrylmethylketon verwandle und dieses dann durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids in Dipseudoacetylpyrrol übergeführt werde.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir das Acetylpyrrol für sich erhitzt und haben gefunden, dass es dabei wirklich die erwähnte Umbildung erleidet.

Beim Erhitzen des Acetylpyrrols in Röhren über 300° wird dasselbe zum grössten Theil verkohlt, und es bilden sich dabei Ammoniak, kohlen-saures Ammon und wahrscheinlich kleine Mengen von Pyrrol. Damit die Reaction im gewünschten Sinne erfolge, darf man die Temperatur von 300° nicht überschreiten. Wir haben 5 g Acetylpyrrol, das keine Spur Pyrrylmethylketon enthielt, in geschlossenen Röhren auf 250—280° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren macht sich ein ganz kleiner Druck bemerkbar und der Inhalt derselben besteht aus einer braunen Flüssigkeit, welche mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Es

<sup>1)</sup> Ciamician und Silber, diese Berichte XVIII, 881.