

**48. Alexander Groll: Ueber Metanitrodimethylanilin,
Metanitrodiäthylanilin und deren Reductionsproducte.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Farbwerk Friedrichsfeld
zu Friedrichsfeld, Baden.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Im Anschluss an die Mittheilung von Nölting und Collin (diese Berichte XVII, 268) wurden in dem hiesigen Fabriks-Laboratorium Versuche angestellt, Paranitrodimethylanilin in grösserer Menge darzustellen und es sollte gleichzeitig geprüft werden ob sich das angegebene Verfahren zur Darstellung im Grossbetriebe eignet. Die Resultate einer grösseren Anzahl von Versuchen, welche in der mannigfachsten Weise abgeändert waren, blieben ungünstige, es wurden aus 200 g reinem Dimethylanilin im Durchschnitt vieler Versuche nie mehr als 50—60 g reines Paranitrodimethylanilin erhalten. Diese geringe Ausbeute an Nitroproducten liess vermuthen, dass in den von dem Paranitrodimethylanilin abfiltrirten Laugen noch andere Nitroverbindungen enthalten seien. Angestellte Versuche haben diese Vermuthung bestätigt und es wurde aus der Mutterlauge ein schön krystallisirender rother Körper erhalten, welcher sich als Metanitrodimethylanilin erwies. Wie die HH. Nölting und Collin anführten gelang es denselben nicht, ausser der Para-Verbindung, Isomere aufzufinden. Durch die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen ergibt sich jedoch, dass bei dem von genannten Herren angegebenen Nitrirungs-Verfahren der Hauptsache nach Metanitroverbindungen erhalten werden. Im Folgenden erlaube ich mir der Gesellschaft einige Daten über die Darstellung und Eigenschaften der Metanitro- und Metaamido-Verbindungen des Dimethyl- resp. Diäthylanilins mitzutheilen.

Nitrirung von Dimethylanilin.

200 g Dimethylanilin werden in 4000 g Schwefelsäure von 66° Bé., welche in einer Kältemischung steht, eingerührt, in diese Lösung lässt man ein vorher abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure von 38° Bé. und 600 g obiger Schwefelsäure, tropfenweise einfliessen und trägt Sorge, dass die Temperatur in der Reactionsmasse nicht über + 5° C. steigt. Nachdem alle Salpeterschwefelsäure eingelaufen, wird die Mischung 4—6 Stunden sich selbst überlassen und hierauf in ca. 10 L Eiswasser unter Umrühren eingegossen, wobei sich das gebildete Paranitrodimethylanilin in gelben Flocken ausscheidet und abfiltrirt wird. Das saure Filtrat scheidet auf Zusatz von gepulverter Krystallsoda noch mehr von dem gelben Körper ab, bis plötzlich beim weiteren Hinzufügen von Krystallsoda die gelbe Farbe der Aus-

scheidung in eine rothe übergeht; es wird nochmals filtrirt und das saure Filtrat völlig mit Krystallsoda neutralisirt, dem in grosser Menge ausgeschiedenen Sulfat wird der eingehüllte rothe Körper durch heissen Alkohol entzogen. Aus Alkohol krystallisirt die neue Verbindung in derben, grossen rothen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 60—61° C. liegt, und welche bei 280—285° C. unter theilweiser Zersetzung destilliren. Die qualitative Prüfung derselben ergab reichlichen Gehalt an Stickstoff, jedoch keinen Schwefel; die Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche für Nitrodimethylanilin stimmen:

0.206 g Substanz ergaben 0.4302 g Kohlensäure, entsprechend 57.9 pCt. Kohlenstoff und 0.1218 g Wasser, entsprechend 6.68 pCt. Wasserstoff.

0.223 g Substanz gaben bei 745 mm Barometerstand und 15° C. ein Volumen von 33 ccm Stickstoff, entsprechend 17.1 pCt. Stickstoff.

Berechnet für Nitrodimethylanilin		Geunden
C	57.83	57.90 pCt.
H	6.02	6.68 »
N	16.87	17.10 »

Das auf diese Weise erhaltene Metanitrodimethylanilin verbindet sich ebenso wie die Para-Verbindung mit Salzsäure, besitzt jedoch keine so starken basischen Eigenschaften, wie die weiter unten zu besprechenden Aethylverbindungen.

Die Ausbeute an Metanitrodimethylanilin beträgt 160—170 g reines aus Alkohol umkrystallisirtes Product, aus 200 g angewandten Dimethylanilins.

Nitrirung von Diäthylanilin.

Die Nitrirung von Diäthylanilin wurde in der für Dimethylanilin beschriebenen Weise ausgeführt und wurden die entstandenen isomeren Nitroproducte ebenfalls mit Hülfe von Krystallsoda getrennt. Das auf diese Weise dargestellte Paranitrodiäthylanilin krystallisirt aus Alkohol und aus Aether in derben, schwefelgelben Krystallen, welche blauen Flächenschimmer zeigen, deren Schmelzpunkt bei 77—78° C. liegt, sich leicht in Salzsäure auflösen und mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz liefern, überhaupt mit dem von Lippmann und Fleissner aus Diäthylazylin mit salpetriger Säure erhaltenen und ebenso mit dem von den beiden oben genannten Herren durch Oxydation von Nitrosodiäthylanilin erhaltenen Paranitrodiäthylanilin völlig übereinstimmen. Der Hauptsache nach entsteht bei der Nitrirung von Diäthylanilin in der beschriebenen Art und Weise Metanitrodiäthylanilin. Aus der von dem Paranitrodiäthylanilin ab-

filtrirten sauren Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Krystallsoda bis zur neutralen Reaction ein tief gelb gefärbtes Oel ab, welches der grossen Menge von ausgeschiedenem Sulfat durch Aether entzogen werden kann. Beim Abdestilliren der ätherischen Auszüge bleibt das Metanitrodiäthylanilin als tief gelb gefärbtes Oel zurück, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 288—290° C. destillirt, sich leicht in Salzsäure mit röthlicher Farbe auflöst, aus dieser Lösung durch Wasser theilweise, durch verdünnte Alkalien vollständig abgeschieden wird. Das Platindoppelsalz krystallisirt schwieriger als dasjenige der Para-Verbindung.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf
Metanitrodimethylanilin und Metanitrodiäthylanilin.

100 g Metanitrodimethylanilin wurden allmählich in ein heisses Gemisch von Eisen und Salzsäure eingetragen und nachdem die erste stürmische Einwirkung vorbei war, die Reaction durch Erwärmen des Reductionsgemisches auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach beendeter Reaction wurde das Eisen mit Natronlauge ausgefällt, die Lösung aufgeköcht und filtrirt, der Eisenniederschlag noch mehrmals mit Wasser ausgeköcht, die verschiedenen Filtrate vereinigt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösungen blieb ein dunkelgefärbtes Oel zurück, welches mit Chlorcalcium getrocknet, im Wasserstoffstrome der Destillation unterworfen wurde. Das Oel destillirt bei einem Barometerstand von 740 mm unzersetzt bei 268—270° C. und zeigt ein spezifisches Gewicht von 0.995 bei 25° C. Dasselbe nimmt an der Luft schnell eine dunkle Farbe an, erstarrt nicht in einer Kältemischung bei — 15° C., sondern wird nur dickflüssig; in Salzsäure löst sich dasselbe leicht. Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Metaamidodimethylanilin resp. Dimethyl-*m*-phenylendiamin liefert mit Salzsäure und Schwefelsäure gut krystallisirende Salze; während das salzsaure Salz schwieriger und bedeutend langsamer krystallisirt, ist das schwefelsaure Salz leicht in schönen Krystallen rein zu erhalten. Die Base reagirt ebenso wie *m*-Phenylendiamin mit salpetriger Säure, der erzeugte Farbstoff ist in der Nuance kaum von dem Bismarkbraun zu unterscheiden; mit Diazobenzolchlorid bildet sich Dimethylechrysoïdinchlorid, welches in kleinen verfilzten Nadeln krystallisirt erhalten werden kann, und die thierische Faser etwas röther als Chrysoïdin färbt. Die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Nitrodiäthylanilin verläuft in der gleichen Weise wie auf Nitrodimethylanilin. Aus der alkalisch gemachten Reductionsflüssigkeit wird das gebildete *m*-Amidodiäthylanilin resp. Diäthyl-*m*-phenylendiamin durch Aether extrahirt, die ätherischen Auszüge abdestillirt und das zurückbleibende dunkle Oel

mit Chlorcalcium getrocknet, im Wasserstoffstrome destillirt. So erhalten stellt dasselbe ein schwach gelb gefärbtes Oel vom Sdp. 276° bis 278° C. dar, welches sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu krystallisirenden Salzen vereinigt, an der Luft schnell dunkle Farbe annimmt.

Ebenso wie Amidodimethylanilin reagirt auch Amidodiäthylanilin mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid.

Die beiden oben beschriebenen Metaverbindungen reagiren sowohl mit fetten, wie auch aromatischen Aldehyden äusserst lebhaft. Die Untersuchung der hierbei entstehenden Producte ist noch im Gange und werden die Resultate dieser Versuche, als auch noch anderer, welche mit den beiden Verbindungen, sowie homologen Verbindungen angestellt sind, näher beschrieben werden.

Die vorstehenden Versuche wurden zum Theil bereits vor längerer Zeit von Hrn. Jul. Oppermann im hiesigen Laboratorium begonnen und von mir weiter fortgesetzt.

Friedrichsfeld in Baden, den 11. Januar 1886.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Februar 1886, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.