

119. E. Nölting und Th. Stricker: Ueber ein- und zweifach
alkyilirte Metadiamine.

(Eingegangen am 10. März.)

Das Metaphenylendiamin ist, sowohl wie seine Homologen, in Bezug auf seine fargebenden und sonstigen charakteristischen Reactionen ziemlich genau studirt, über seine alkyilirten Substitutionsproducte ist dagegen sehr wenig bekannt. Tetramethylphenylen- und Toluylendiamin liefern nach Witt¹⁾ mit Diazoverbindungen Chrysoidine, mit salpetriger Säure Mononitrosoderivate, mit Nitrosodimethylanilin Neutralfarben. Ein-, zwei- und dreifach alkyilirte Metadiamine waren bis jetzt, unseres Wissens, nicht beschrieben worden. Zur Darstellung derselben bereiteten wir in Metastellung zum Amid nitrirtes Mono- und Diäthylanilin, sowie Monäthylparatoluidin, die ersteren beiden sowohl aus Nitranilin durch Aethyliren, wie aus den Aethylanilinen durch Nitriren; endlich auch Monomethylnitranilin aus Metanitranilin. Durch Reduction mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure wurden in bekannter Weise die Diamine erhalten. Dieselben liefern sämmtlich Chrysoidine, Neutralfarben und dem Phenylenbraun analoge Farbstoffe.



16 g Metanitranilin, 14 g Bromäthyl und 25 g Natronlauge von 25 pCt. wurden im zugeschmolzenen Rohre während 12 Stunden auf 100—110° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst und zur Isolirung des secundären Amins mit Natriumnitrit versetzt. Es scheidet sich ein krystallisirtes Nitrosamin ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, gelben, bei 47° schmelzenden Nadelchen erhalten wird.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$	Gefunden
N 21.54	22.02 pCt.

Durch Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung wird die Nitrosogruppe abgespalten. Man fällt das Aethylnitranilin aus der sauren Lösung mit Alkali aus und reinigt es durch Krystallisation aus Ligroin oder Alkohol. Es bildet rothgelbe Nadeln, die bei 59° bis 60° schmelzen, in Alkohol, Aether, Ligroin leicht löslich und mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig sind.

¹⁾ Witt, diese Berichte X. 657 und Privatmittheilung.

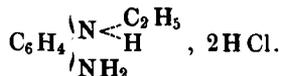
Ber. für C_6H_4	$\left. \begin{array}{l} N \leftarrow C_2H_5 \\ H \\ NO_2 \end{array} \right\}$	Gefunden
N	16.98	17.00 pCt.

Dasselbe Nitroäthylanilin wurde neben der Paraverbindung aus Monoäthylanilin erhalten.

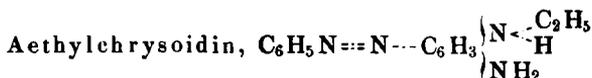
50 g Aethylanilin in 1 kg Schwefelsäure gelöst, wurde unter guter Kühlung versetzt mit 41.5 g Salpetersäure, spec. Gew. 1.39, die mit 80 g Schwefelsäure gemischt war. Nach einiger Zeit wurde in Wasser gegossen, neutralisirt und das abfiltrirte Product mit Wasserdampf destillirt. Neben sehr wenig der Paraverbindung geht die Metaverbindung über und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Im Rückstande bleibt das von Welter¹⁾ beschriebene Aethylparanitranilin. Dasselbe bildete etwas mehr als die Hälfte des Gesamtproductes.



In bekannter Weise isolirt bildet dasselbe ein gelbliches, bei 276° (uncorr.) siedendes Oel, welches sich an der Luft schnell bräunt. Aus der ätherischen Lösung fällt Salzsäuregas ein weisses, aber schmieriges und sehr hygroskopisches Chlorhydrat. Im Vacuum über Kalk getrocknet wird es fest und lässt sich zu einem weissen Pulver zerdrücken. Die Analyse stimmte auf die Formel



	Gefunden	Berechnet
Cl	33.97	33.86 pCt.



Durch Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Aethylphenylendiamin und Aussalzen wird das Chlorhydrat des Chrysoidins erhalten. Durch Umlösen, Wiederaussalzen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol (zur Trennung vom Kochsalz) gereinigt, bildet es rothbraune Nadeln mit violettblauem Flächenschimmer, die in Wasser und Alkohol mit orangener Farbe löslich sind. Das Platindoppelsalz aus der wässerigen oder alkoholischen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 31.

Lösung mit Platinchlorid ausgefällt, bildet einen ziegelrothen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Ber. für	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \right] \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$, HCl	$\cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden
	Pt	35.08		34.84 pCt.

Das Aethylchrysoidin färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle in etwas rötherer Nüance an als gewöhnliches Chrysoidin. Die freie Base haben wir nicht in analysirbarem Zustande erhalten können.

Das Aethylphenylenblau, analog dem Witt'schen Toluylenblau, wurde erhalten durch kurzes und schwaches Erwärmen von 9 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit 10 g Aethylphenyldiaminchlorhydrat und etwas essigsaurem Natron. Der blaue Farbstoff wird durch Kochsalz ausgefällt. Durch längeres Erwärmen der Lösung geht der Farbstoff durch Violett in Roth über, genau wie das Toluylenblau.

Zwei Moleküle Aethylphenyldiaminchlorhydrat mit einem Molekül Natriumnitrit und etwas essigsaurem Natron versetzt, ergeben nach dem Aussalzen einen, dem Manchesterbraun analogen Farbstoff.



wurde erhalten durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler von 30 g Metanitranilin, 31 g Jodäthyl und 8.7 g Aetznatron in alkoholischer Lösung.

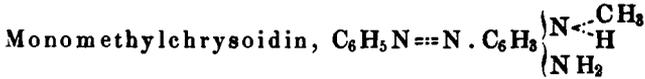
Nach beendigter Reaction wurde der Alkohol abgedampft, das Jodnatrium gewegewaschen und aus dem Basengemisch das Methylmetanitrophenylnitrosamin dargestellt. Dasselbe wird aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in gelben, bei 68—70° schmelzenden Krystallen erhalten.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \leftarrow \text{CH}_3 \\ \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$	Gefunden
N	23.20	23.16 pCt.

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Nitrosogruppe abgespalten. Das Monomethylnitranilin ist in heissem Wasser un schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; es bildet rothgelbe, bei 65—66° schmelzende Nadeln.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \leftarrow \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$	Gefunden
N	18.42	18.54 pCt.

Durch Reduction wurde das Monomethylmetaphenylendiamin als gelbliches, zwischen 265—270° (uncorrigirt) siedendes, an der Luft sich schnell bräunendes und verharzendes Oel erhalten. Im Uebrigen verhält es sich der äthylirten Verbindung ganz analog.



wird in analoger Weise wie die Aethylverbindung erhalten. Die freie Base aus dem salzsauren Salze mit Ammoniak ausgefällt, wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in rothgelben Flocken erhalten, die unter der Lupe als aus kleinen Prismen zusammengesetzt erscheinen.

	Berechnet	Gefunden
N	24.77	24.40 pCt.

Auf Seide und Baumwolle erhält man ähnliche Töne wie mit Aethylchrysoidin.



Monoäthylparatoluidin aus dem Nitrosamin dargestellt und bei 217° (uncorr.) siedend, in Lösung in der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure nitriert, liefert ausschliesslich ein in langen, flachen, rothen Prismen krystallisirendes Nitroderivat, welches in Alkohol und Aether leicht löslich ist und bei 47—48° schmilzt. Dasselbe hat, wie weiter unten ersichtlich, das Amid und die Nitrogruppe in der Meta-stellung. Das Isomere der Orthoreihe, welches von Gattermann¹⁾ aus 1.2.4 Nitrotoluidin (NH₂ in 1, NO₂ in 2) durch Aethyliren erhalten wurde, bildet sich nicht unter diesen Bedingungen.

	Berechnet	Gefunden
N	15.55	15.61 pCt.



ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 280—283° (uncorr.) siedet. Das Chlorhydrat ist äusserst hygroskopisch und deshalb nicht leicht analysenrein zu erhalten. Es zeigte alle charakteristischen Reactionen der Metadiamine.

¹⁾ Gattermann, diese Berichte XVIII, 1482. Man erhält dasselbe auch durch Nitriren von Aethylacetoluid. Hierüber soll demnächst berichtet werden.

Diäthylmetanitränilin, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} N(C_2H_5)_2 \\ NO_2 \end{Bmatrix}$

Wir erhielten dasselbe sowohl durch Aethyliren von Metanitränilin, wie durch Nitiren von Diäthylanilin.

Je 20 g Metanitränilin, 46 g Jodäthyl und 12 g Aetznatron wurden in alkoholischer Lösung in Champagnerflaschen im Wasserbade während etwa 8 Stunden erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Wegwaschen des Jodnatriums wurde der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Basen mit Ammoniak ausgefällt. Zur Reindarstellung der tertiären Base wird das Gemisch mit Essigsäureanhydrid behandelt und sodann mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein gelbes Oel über, welches in Aether aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers wieder als Flüssigkeit erhalten wurde. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, es zum Krystallisiren zu bringen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab die für Diäthylnitränilin berechnete Zahl.

	Berechnet	Gefunden
N	14.43	14.7 pCt.

Das aus dem Destillationsrückstand isolirte und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol rein erhaltene Metanitröthylacetanilid bildet lichtgelbe, bei 88—89° schmelzende Krystalle. Durch Verseifen ergab es Mononitröthylanilin.

Ber. für $C_6H_4 \begin{Bmatrix} N(C_2H_5) \\ NO_2 \end{Bmatrix}$	Gefunden
N	13.46
	13.17 pCt.

Die Nitrirung des Diäthylanilins wurde in der gleichen Weise wie diejenige des Monäthylanilins ausgeführt. Beim Eintragen der schwefelsauren Lösung in Wasser wird ein krystallinischer, gelber Körper ausgeschieden, der sich als Paranitrodiäthylanilin erwies. (Schmp. 77°, Stickstoff gefunden 14.21, berechnet 14.43 pCt.) Aus den Mutterlaugen wird neben einer gewissen Menge desselben Derivates ein gelbes Oel abgeschieden; dasselbe wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und ist mit dem aus Metanitränilin erhaltenen Diäthylmetanitränilin identisch. Die bei der Nitrirung des Diäthylanilins erhaltenen Resultate stimmen in jeder Beziehung mit den kürzlich von Hrn. Groll veröffentlichten überein.

Diäthylmetaphenylendiamin, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} N(C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$

Nach bekannter Methode erhalten ist ein gelbliches Oel, welches gegen 270—275° (uncorr.) siedet.

Das Chlorhydrat bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{cases}, 2HCl$	Gefunden
Cl 29.93	29.3 pCt.

Es giebt mit salpetriger Säure, Diazobenzolchlorid, wie schon Hr. Groll gefunden, und auch mit Nitrosodimethylanilin die Reactionen der Metadiamine.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

120. C. Paal: Ueber die Bildung von Oxythiophen- und Thiophenderivaten aus γ -Ketonsäuren.

(Mittheilung aus dem chem. Laboraf. der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 11. März.)

Aus früheren Arbeiten über das Acetophenonaceton¹⁾ und das Acetonylaceton²⁾ geht hervor, dass Diketone, in denen die beiden Carbonyle durch Dimethylen, $---CH_2---CH_2---$, verkettet sind, beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid Thiophenderivate liefern.

Ich nahm an, dass der in diesen Doppelketonen vorhandene Atom-

complex $---\overset{\overset{||}{O}}{C}---\overset{\overset{|}{\vdots}}{CH}---\overset{\overset{|}{\vdots}}{CH}---\overset{\overset{||}{O}}{C}---$ durch Wanderung zweier Wasser-

stoffatome in eine labile Form, einen ungesättigten, zweiwerthigen

Alkoholrest $---\overset{\overset{|}{\vdots}}{C}::\overset{\overset{|}{\vdots}}{C}---\overset{\overset{|}{\vdots}}{C}::\overset{\overset{|}{\vdots}}{C}---$ übergehe, worauf Schwefelwasserstoff

in statu nascendi unter Wasserabspaltung die Entstehung des Thiophen-

rings $---\overset{\overset{|}{\vdots}}{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \overset{\overset{|}{\vdots}}{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \overset{\overset{|}{\vdots}}{C}---$ bewirke.

Dagegen hält es E. Erlenmeyer³⁾ für wahrscheinlicher, dass sich der Process der Thiophenbildung in den eben erwähnten Doppel-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 367.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 994.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2251.