

420. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Die ungünstige Ausbeute an Rubifuscin¹⁾, welches man durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Dimethylanilin in Gegenwart concentrirter Salzsäure erhält, bot Veranlassung, die Wirkungsweise der letzteren auf das Nitrosodimethylanilin näher zu untersuchen.

Zu dem Ende wurden je 200 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit je 1000 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.2 angerührt allmählich auf 100 bis 105° erwärmt. Die dunkelgelbe Lösung geht mit der Zeit in eine rothgelbe über, und die Reaction ist (nach Verlauf einer Viertelstunde von der völligen Auflösung an gerechnet) in dem Augenblick als beendet zu betrachten, wo eine mit Alkalilauge übersättigte Probe kein unverändertes Nitrosodimethylanilin mehr abscheidet.

Das Reactionsproduct wurde 24 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich farblose Krystalle abgeschieden hatten, die durch Filtration über Glaswolle von der Flüssigkeit getrennt wurden.

A. Untersuchung der Krystalle.

Die Krystalle repräsentirten das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base. Sie wurden in Wasser gelöst, aus dessen klarer Lösung Ammoniak die freie Base fällte. Letztere wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt, und so in glänzenden, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 164° erhalten.

Die Analyse ergab für ein

Dichlorparaphenylendiamin

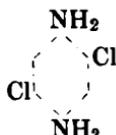
stimmende Zahlen.

Ber. für C ₆ H ₆ Cl ₂ N ₂	Gefunden
C 40.68	40.85 pCt.
H 3.39	3.96 „

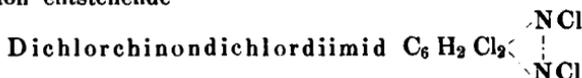
Das durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure aus diesem gewonnene Dichlorchinon zeigte aus Aether krystallisirt den genauen Schmelzpunkt 159°, und ist demnach identisch mit dem von Staedeler, Carius, Levy und Schultz nach verschiedenen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3081. Ueber diese Verbindung soll demnächst berichtet werden.

Methoden dargestellten Paradichlorchinon. Die Base ist somit ein Paradichlorparaphenyldiamin von der Constitution:



Das aus derselben in verdünnter salzsaurer Lösung durch Chlorkalksolution entstehende



krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 134 bis 135°, die theilweise schon vorher sublimiren.

B. Untersuchung der Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit lief in 1500 g Natronlauge vom spec. Gew. 1.4. Es schied sich ein schweres, dunkles Oel ab, welches in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch Destillation vom Aether getrennt wurde.

Bei einem Versuch, dasselbe bei gewöhnlichem Druck zu rectificiren, stellte sich heraus, dass es sich zwischen 130 und 140° unter Hinterlassung einer voluminösen Kohle und Ausstossung gelblicher, penetrant riechender Dämpfe total zersetzte.

Es wurde daher bei einem Druck von 4 mm Quecksilbersäule der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 220° hellgelb gefärbt über; der kleinere Rest zersetzte sich schliesslich aber ebenfalls vollständig.

Das nun bei gewöhnlichem Druck nochmals destillirte Product siedete zum grösseren Theil zwischen 257 und 258°, ein kleinerer zwischen 260 und 270°, der Rest zersetzte sich wieder gänzlich.

Die Fraction vom Siedepunkt 257 bis 258° erwies sich nach nochmaliger Rectification im Wasserstoffstrom als

Dimethylparaphenyldiamin ¹⁾.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	Gefunden
C 70.59	70.76 pCt.
H 8.82	8.94 »

¹⁾ Spuren dieser Substanz lassen sich ausser durch die Methylenblau-reaction in wässriger Lösung auch dadurch nachweisen, dass man letztere in einem Reagensglas aufkocht, welches durch ein mit Mercuronitrat getränktes Filterchen verschlossen ist. Namentlich beim Abkühlen färbt sich im Falle der Anwesenheit von Dimethylparaphenyldiamin die Spitze des Filterchens grün.

Das aus demselben mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnene Chinon zeigte den Schmelzpunkt 116° , und das nach bekannten Methoden dargestellte Methylenblaujodid enthielt:

Ber. für $C_{16}H_{18}N_3SJ$	Gefunden
J 30.94	30.61 pCt.

Da es der leichten Zersetzlichkeit halber nicht gelingen wollte, die über 258° siedenden Antheile des Oeles in eine für die Untersuchung passende Form zu bringen, so wurden die Umsetzungsproducte näher untersucht.

Durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure entstand neben Spuren von Chinon, welches durch kalten Alkohol abgetrennt wurde, ausschliesslich das Dichlorchinon vom Schmelzpunkt 159°

Ber. für $C_6H_2Cl_2O_2$	Gefunden
Cl 40.11	40.03 pCt.

Das durch Oxydation der verdünnten salzsauren, mit Schwefelwasserstoff gesättigten, Chlorzink haltigen Lösung mittelst Eisenchlorid und Ausfällen mittelst Chlorzink resultierende, durch Wiederlösen und Fällen gereinigte Methylenblau lieferte mit Jodkalium ein Jodid, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt in dem Methylenblaujodid ähnlichen bronceglänzenden Nadeln erhalten wurde.

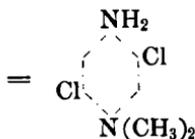
Die Analyse erwies es als ein

Dichlormethylenblaujodid.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{16}H_{18}N_3S Cl_2 J$	$C_{16}H_{18}N_3S Cl_3$		
Cl + J	41.25	—	40.83	— pCt.
Cl	—	27.41	—	26.87 ¹⁾ »

Demnach enthalten die über 258° siedenden Antheile des Basengemisches, wenigstens in vorwiegender Menge, Dimethyldipar-

chlorparaphenylendiamin $C_6H_2Cl_2$
 NH_2
 $N(CH_3)_2$

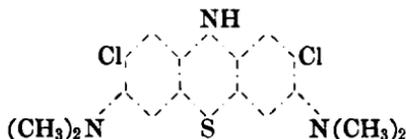


Nicht uninteressant ist, dass bei dem Uebergang in das Blau das Diamin unter anderem ein Chloratom einbüsst. Nimmt man, als am wahrscheinlichsten, an, dass dieses Chloratom das zur Amidogruppe in Orthostellung befindliche sei, so kann man in dieser Thatsache

¹⁾ Nach dem Austreiben des Jods durch Chlor.

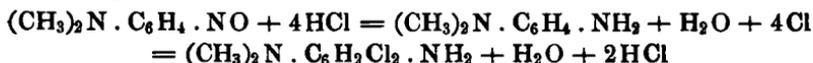
eine Bestätigung der Bernthsen'schen Anschauung¹⁾ über die Stellung der Imidgruppe zum Schwefelatom im Thiodiphenylamin und dessen Derivaten erblicken.

Dem Dichlormethylenblau resp. dem Leukokörper desselben würde alsdann bezüglich der Constitution das Schema:



entsprechen.

Die Wirkungsweise der Salzsäure auf das Nitrosodimethylanilin ist unter den angegebenen Verhältnissen somit ebensowohl eine reducirende als chlorirende, und vermehrt die Reihe ähnlicher Reactionen um ein weiteres Beispiel. Wie aus Azobenzol Benzidin²⁾, Anilin, Parachloranilin³⁾; aus Paraazophenetol Paraamidophenol³⁾; aus Amidoazobenzol gechlorte Hydrochinone, Anilin, Paraphenylen-diamin, Paraamidophenol⁴⁾; aus Chinon Monochlorhydrochinon⁵⁾; aus Chinonchlorimid Mono- und Triamidophenol⁶⁾; aus Thymochinonchlorimid Monochloramidothymol⁷⁾; aus Chinondichloridimid Tetrachlorparaphenylen-diamin⁸⁾; aus Nitrosophenol Di- und Trichloramidophenol⁹⁾ entstehen, liefert das Nitrosodimethylanilin nach den Gleichungen:



Dimethylparaphenylen-diamin und Dimethylparadichlorparaphenylen-diamin. Aus letzterem spalten sich in einer Nebenreaction ausserdem noch zwei Methylgruppen ab, um Paradichlorparaphenylen-diamin entstehen zu lassen.

Dresden, den 12. Juli 1886.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 99, 159.

²⁾ Werigo, Ann. Chem. Pharm. 165, 189.

³⁾ R. Schmitt, Journ. f. pract. Chem. 19, 314.

⁴⁾ Wallach, diese Berichte XVII, 395.

⁵⁾ Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 51, 155.

⁶⁾ Hirsch, diese Berichte XIII, 1907.

⁷⁾ Andresen, Journ. f. pract. Chem. 23, 169.

⁸⁾ Krause, diese Berichte XII, 51.

⁹⁾ Jaeger, diese Berichte VIII, 895. — Hirsch, diese Berichte XIII, 1908.