

Als charakteristisch für die Amidosäure analysirte ich das Kupfersalz. Das mittelst Kupfersulfat aus concentrirter Lösung gefällte Kupfersalz bildet kleine, hellblaue Kryställchen, die ein Molekül Wasser enthalten.

0.0868 g lufttrockne Substanz verloren bei 107° 0.0042 g Wasser und lieferten 0.0178 g Kupferoxyd.

	Gefunden	Ber. für $[(C_4H_3S)C(NH_2)COO]_2Cu + H_2O$
H <sub>2</sub> O	4.04	4.58 pCt.
Cu	16.38	16.12 »

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

#### 438. K. H. Mertens: Die Nitrirung von Di- und Monomethylanilin mit verdünnter Salpetersäure.

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

Gießt man die schwefelsaure Lösung von Di- oder auch von Monomethylanilin vorsichtig in rauchende Salpetersäure und kocht die Flüssigkeit, bis sie durchsichtig geworden ist, so scheidet sich beim Ausfällen mit Wasser ein Tetranitromonomethylanilin (Trinitrophenylmethylnitramin) aus, indem beim Dimethylanilin eine Methylgruppe durch NO<sub>2</sub> ersetzt wird<sup>1)</sup>.

Gebraucht man dagegen verdünnte Salpetersäure, so entstehen verschiedene Verbindungen, von denen einige beim Weiternitriren durch fortgesetztes Kochen mit rauchender Salpetersäure das obengenannte Endproduct geben, andere aber zu Trinitromonomethylanilin (Dinitrophenylmethylnitramin) führen.

#### Verdünnte Salpetersäure und Dimethylanilin.

6 L Wasser und 6 L rohe Salpetersäure wurden gekühlt bis auf 0°. Langsam wurden zugefügt 500 g Dimethylanilin.

Beim jedesmaligen Eingiessen färbt sich die Flüssigkeit grünlich (Nitrosoverbindungen). Bis zum Ende der Operation bleibt die Flüssigkeit ganz klar; sie wird aber zuletzt dunkelbraun gefärbt, bis plötzlich die Farbe in orangegelb wechselt und die Flüssigkeit sich trübt. Man muss fortwährend kühlen.

<sup>1)</sup> Romburgh, Rec. Trav. chim. II, 109.

Nach einigen Stunden hat man einen Krystallbrei von rein gelber Farbe erhalten, den man auf dem Colirtuche sammelt. Die ablaufende Mutterlauge kann man nach Zusatz von 1 L Salpetersäure aufs Neue gebrauchen zur Nitrirung von 400 g Dimethylanilin.

Die gelben Krystalle werden ausgewaschen und zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich hierbei 2.5 pCt. eines orange-farbenen Pulvers aus, vollkommen unlöslich in siedendem Alkohol. Die Ausbeute des Hauptproductes betrug 116 pCt. der gebrauchten Dimethylanilinnmenge.

### Dinitrodimethylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$ .

Grosse, schwefelgelbe Spiesse mit bläulichem Reflex (aus Alkohol) oder grosse, gut ausgebildete, durchscheinende Prismen (aus Benzol).

Leicht löslich in Salzsäure, Benzol, Chloroform, Essigsäure und Alkohol; wenig in kochendem Wasser und Aether.

Das Sonnenlicht färbt es sehr langsam orange. Alkoholfeuchte Krystalle in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, zeigten nach einiger Zeit den Geruch von Aldehyd.

Bei  $86^\circ$  fängt der Körper zu schmelzen an; bei  $87^\circ$  ist er ganz geschmolzen. Auch nach sechszehmaligem Unkrystallisiren ändert sich dieser Schmelzpunkt nicht. Der von Lippmann und Fleissner <sup>1)</sup> ausgesprochenen Vermuthung, dass in meiner früheren Abhandlung <sup>2)</sup> der dort angegebene Schmelzpunkt von  $87^\circ$  ein eingeschlichener Druckfehler sei und  $78^\circ$  sein müsse, kann ich also nicht beistimmen.

	Ber. f. $C_8H_9N_3O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	45.49	45.36	45.51	45.6 pCt.
H	4.26	4.55	4.49	4.5 »
N	19.90	19.85	—	— »

Mit einer 10 procentigen Kalilauge erhitzt, zerfällt der Körper glatt in Dimethylamin und Dinitrophenolkalium.

Das in Salzsäure aufgefangene Dimethylamin (etwas gelblich gefärbt durch Dinitrophenol) wurde mit Platinchlorid versetzt. Die oft bis 5 cm langen Krystalle vom Platindoppelsalze ergaben:

	Berechnet für $[N(CH_3)_2H_2Cl]_2PtCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	39.29	39.01	39.24 pCt.

Man erhält ungefähr die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Im Kolben bleibt ein Krystallbrei von Dinitrophenolkalium zurück.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, Ref. 26.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 995.

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2OK + \frac{1}{2} aq$	Gefunden	
		I.	II.
K	16.91	17.01	16.91 pCt.
H <sub>2</sub> O	3.89	4.34	3.87 »

Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether gab bei 114° schmelzendes Dinitrophenol  $OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$ . Hierdurch war auch die Structur des Nitrokörpers festgestellt.

Kocht man das Nitrodimethylanilin mit rauchender Salpetersäure, dann entsteht nur Tetranitromonomethylanilin (Schmelzp. 127°) unter Entwicklung von rothen Dämpfen.

### Dinitrodimethylanilinchlorhydrat.

Die leichte Löslichkeit der Nitrobase in Salzsäure schien auf die Existenzfähigkeit des Chlorhydrates zu deuten. Dennoch krystallisirt der Nitrokörper unverändert aus der eingedampften oder mit Wasser versetzten Salzsäurelösung. Durch Quecksilber abgesperrte, trockene Chlorwasserstoffsäure wurde aber sehr rasch absorhirt. Dann wurde bei niedriger Temperatur ein Strom trockener Chlorwasserstoffsäure über abgewogenes, trockenes Dinitrodimethylanilin geleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr statt fand.

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2N[CH_3]_2HCl$	Gefunden
HCl	17.3	16.9 pCt.

Blassgelbe, krümlige Substanz, die an der Luft in wenigen Tagen ihre Chlorwasserstoffsäure vollständig verliert. Beim Erhitzen bis circa 70° findet eine stürmische Gasentwicklung statt, und bleibt die Nitrobase unverändert zurück.

Platindoppelsalz. Das Platinchlorid fügt man zu der Salzsäurelösung des Dinitrodimethylanilins. Schwerer, körniger Niederschlag, oder grosse, braunrothe, durchsichtige Pyramiden. Durch Wasser, Alkohol und Erhitzung über 80° wird der Stoff zersetzt, der aber aus Salzsäure und Platinchlorid umkrystallisirt werden kann.

	Berechnet für $(C_6H_3[NO_2]_2N[CH_3]_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden		
		I.	II.	III. IV.
Pt	23.66	23.4	24.1	23.5 23.5 pCt.

### Isodinitrodimethylanilin.

Wenn man das Dimethylanilin zu rasch in die verdünnte Salpetersäure eingiesst oder nicht gehörig abkühlt, so steigt die Temperatur sehr stark, und man bekommt eine halb feste, schwarzbraune Masse, die sich allmählich auf dem Boden des Gefässes ansammelt. Nach dem

Auskochen mit Alkohol erhält man bis zu 15 pCt. des angewandten Dimethylanilins eines hellorange gefärbten Pulvers, das aus kochendem Phenol umkrystallisirt wurde. Prachtvolle, funkelnde, goldbraune Blättchen. Beim Erhitzen über 250° Schwarzfärbung; bei 272° vollkommene Zersetzung.

	Ber. für $C_8H_9N_3O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	45.49	45.64	45.9 pCt.
H	4.26	4.14	4.1 »
N	19.90	19.9	20.4 »

Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure am besten nach vorheriger Lösung in concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von rothen Dämpfen nur: Trinitromonomethylanilin oder Dinitrophenylmethylnitramin  $C_6H_3(NO_2)_2NNO_2CH_3$ .

Durchsichtige, gelbe, oft beinahe farblose Lamellen aus der heissen Lösung in rauchender Salpetersäure nach vorsichtigem Wasserzusatz. Ausserdem löst es sich in Phenol und Anilin. Ueber 220° explodirt es; bei regelmässiger, nicht allzu langsamer Steigerung der Temperatur gewöhnlich bei 224°.

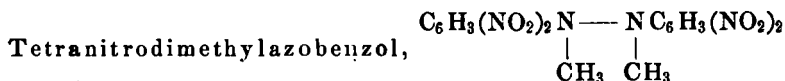
	Ber. für $C_7H_5N_4O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	34.7	34.90	34.91	34.9 pCt.
H	2.47	2.43	2.29	2.5 »
N	23.14	23.2	—	— »

Wenn man das resultirende Product von Dimethylanilin mit verdünnter Salpetersäure mit rauchender Salpetersäure weiter kocht, so erhält man also ein Gemisch von Tetra- und Trinitromonomethylanilin, zu trennen durch Toluol oder heissem Alkohol, worin der letztere Körper unlöslich ist.

Nur sehr starke Kalilauge greift den Körper an, unter Entwicklung von Methylamin. Es gelang mir nicht, das wahrscheinlich entstandene Dinitrophenol zu isoliren; wohl konnte ich salpetrige und Salpetersäure nachweisen. Analog verhält sich Tetranitromonomethylanilin. Dabei entsteht Pikrinsäure. Bei unserm Körper ist die Nitramid-Gruppe viel beständiger. Jedoch verliert der Körper leicht beim Erhitzen mit reducirenden Substanzen die Nitrogruppe am Stickstoff. Beim Kochen mit wenig Phenol entweichen zuletzt Ströme von Stickoxyd, indem wahrscheinlich das Phenol oxydirt wird und zwei Methylimidgruppen mit einander verkettet werden zu einer Dimethylazo-Gruppe.

Auch andere Körper wirken in derselben Weise ein, z. B. Anilin, Dimethylanilin, Glycerin, Paraffin und Nitrobenzol; nur ist das Product nicht so rein.

Nach Abkühlung des Erhitzungsproducts mit Phenol erstarrt beinahe alles zu einem prachtvollen, rothen Körper, der mit Alkohol ausgekocht und noch einmal aus Phenol umkrystallisirt wird.



Feurig rothe, feine Nadeln, dem Jodquecksilber täuschend ähnlich. Löslich in kochendem Phenol, wenig in kaltem. Ueber 200° wird es allmählich dunkler gefärbt bis zur vollständigen Zersetzung.

		Gefunden	
		I.	II.
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8$			
C	42.86	43.6	— pCt.
H	3.06	3.7	— »
N	21.42	21.6	21.4 »

Kochende Salpetersäure verwandelt den rothen Körper wieder glatt in das gelbe Trinitromonomethylanilin. Kochende Kalilauge wirkt nicht ein; ebenso wenig Zinn und Salzsäure.

#### Verdünnte Salpetersäure und Monomethylanilin.

10 g Monomethylanilin wurden gelöst in 100 g Salpetersäure mit 50 g Wasser und vorsichtig bis 60° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelgrün, dann plötzlich braun und die heftige Reaction tritt ein. Man kühlt ab und erhält ein schwarzes Oel, vollständig löslich in Alkohol. Das Oel wird mit rauchender Salpetersäure gekocht und mit Wasser gefällt. Die gelbe Masse wird mit Toluol ausgekocht und aus rauchender Salpetersäure umkrystallisirt. Es war Trinitromonomethylanilin.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$		Gefunden
N	23.1	23.2 pCt.

Mit Phenol erhitzt gab es das Nitroazoderivat.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.