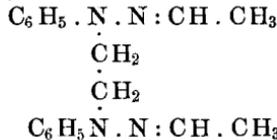


Nadeln nach kurzer Zeit fast quantitativ abscheidet. Es zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Uebergiesst man das Aethylenphenylhydrazin mit etwas Alkohol und fügt dann Acetaldehyd hinzu, so geht dasselbe unter lebhafter Erwärmung in Lösung, und beim Verdunsten oder kurzen Stehen scheidet sich das Condensationsproduct in langen weissen Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein sind. Wie zu erwarten, ergab die Analyse die für die Formel



stimmenden Zahlen. Das Hydrazid schmilzt bei 82°. Ebenso leicht wird die bei 193° schmelzende, in Alkohol und in Aether sehr schwer lösliche Benzylidenverbindung erhalten, die aus heissem Eisessig in feinen Nadeln krystallisirt. Trägt man Quecksilberoxyd in die ätherische Lösung der Base ein, so wird es sogleich reducirt, offenbar indem ein Tetrazon entsteht, das jedoch noch nicht analysirt ist. Dasselbe beansprucht, da es voraussichtlich eine ringförmig geschlossene Verbindung ist, ebenso wie die Condensationsproducte mit Glyoxal, Phenanthrenchinon u. s. w., mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, besonderes Interesse.

Auch die Einwirkung des Methylenjodides, sowie der Halogen-derivate des Glycerins auf Natriumphenylhydrazin beabsichtigen wir zu untersuchen.

Aachen, den 14. November 1888.

588. J. Wiernik: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart nascirenden Wasserstoffs. (Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachstehende Untersuchung wurde im Anschluss an die von mir früher ausgeführten Condensationsversuche ¹⁾ mit Dimethylanilin unternommen, und soll anlässlich einer Publication von J. Tröger ²⁾ mitgetheilt werden.

1 Molekül Schwefelkohlenstoff wurde mit 2 Molekülen Dimethylanilin in etwas Alkohol gelöst und auf 200 g Zinkstaub (3 Atome) in

¹⁾ Diese Berichte XX, 909 und XX, 2421.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 36, 225.

einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben vorsichtig aufgeschichtet. Durch einen Scheidetrichter, dessen Rohr so gebogen war, dass es die Gefässwand berührte, liess man langsam Salzsäure einfließen. Die Säure durfte nicht hineintropfen, sondern musste der Wandung nach hinunterfliessen, da sie sonst nicht genügend auf den Zinkstaub einwirkte. Nachdem so viel Säure zugegossen war, dass fast alles Zink in Lösung ging, band man mit Drähten den Pfropfen des Kolbens fest, verband den Rückflusskühler mit einem doppelt gebogenen Glasrohr, dessen längerer Schenkel in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder tauchte (20—30 cm hoch), und erhitzte auf dem Wasserbade mehrere Stunden. Nachdem die stürmische Reaction mit Gasentwicklung zu Ende war, wurde die Reaktionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behufs Abscheidung der unveränderten Reagenzien destillirt. Am Ende der Destillation füllte sich das Rohr des Kühlers mit feinen weissen Nadelchen. Durch Ausschütteln des Rückstandes mit Aether gewann man ein nach kurzer Zeit erstarrendes Oel, welches in siedendem Alkohol gelöst wurde. Es krystallisirte ein Product aus, dessen Schmelzpunkt bei 187° lag. Dasselbe erwies sich aber nach häufigem Umkrystallisiren als ein Gemisch von zwei Körpern. Der eine krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern vom Schmp. 90°; die andere, in kaltem Alkohol fast unlösliche Verbindung krystallisirt in langen, feinen, weissen Nadelchen von äusserst angenehmem, an Zwiebeln erinnerndem Geruch und vom Schmp. 211—212°. Der Bildungsweise, dem Aussehen und Eigenschaften nach wäre die niedriger schmelzende Substanz mit der von Hannimann¹⁾ und Hanhart²⁾ durch Einwirkung von Chloroform und Perchlormethan auf Dimethylanilin, von Michler und Moro³⁾ aus Trichlormethylsulfonchlorid und Dimethylanilin, von O. Fischer⁴⁾ und Tröger⁵⁾ aus Methylal und Dimethylanilin, von Döbner⁶⁾ aus Methylenjodid und Dimethylanilin, von mir aus Hexachlorkohlenstoff⁷⁾, Perchloräthylen⁸⁾ und Trichloressigsäure⁹⁾ und Dimethylanilin, wie auch durch Kochen von Dimethylanilin mit Zinkchlorid¹⁰⁾ dargestellten Tetramethyldiamidodiphenylmethan identisch.

¹⁾ Diese Berichte X, 1235.

²⁾ Diese Berichte XII, 680.

³⁾ Diese Berichte XII, 1170.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 117.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 36, 237.

⁶⁾ Diese Berichte XII, 810.

⁷⁾ Diese Berichte XX, 2426.

⁸⁾ Diese Berichte XX, 2427.

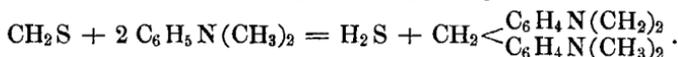
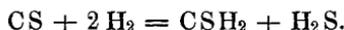
⁹⁾ Inaug.-Dissertation. Zürich. S. 30.

¹⁰⁾ Inaug.-Dissertation. Zürich. S. 32.

Zur genaueren Feststellung wurde die Substanz analysirt:

Gefunden	Ber. für $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$
N 11.25	11.03 pCt.

Die neue Bildungsweise des Tetramethyldiamidodiphenylmethans lässt sich in folgender Weise einfach erklären:



Es entsteht demnach in erster Linie aus dem Schwefelkohlenstoff unter dem Einflusse des nascirenden Wasserstoffes Thioformaldehyd, welches sich dann mit dem Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan condensirt. Dass nun wirklich intermediär Thioformaldehyd entsteht, beweist die gleichzeitige Bildung des in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 212° krystallisirenden Körpers, welcher mit dem früher von Husemann¹⁾ aus CS_2 , Zn und HCl dargestellten Trithioformaldehyd (Trimethylensulfid) $(\text{CH}_2\text{S})_3$ dem Aussehen, Eigenschaften, Schmelzpunkt²⁾ und einer Schwefelbestimmung nach identisch zu sein scheint.

Da Tröger³⁾ anlässlich eines analogen Versuches einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$ und dem Schmelzpunkt 87° beschreibt, den er als Tetramethyldiamidodiphenyläthan auffasst, wurden mehrere Versuche, genau nach der von Tröger angegebenen Vorschrift, und unter Anwendung verschiedener Mengen Zinkstaub wiederholt. (Anstatt das unveränderte Dimethylanilin etc., wie Tröger angibt, über freiem Feuer zu verjagen, wurde es mit Wasserdampf abdestillirt.) Ich erhielt jedesmal wieder die oben beschriebenen Producte.

Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass die von Tröger erhaltene Base vom Schmelzpunkt 87° das Methanderivat und nicht das Aetherderivat ist⁴⁾. Letzteres ist übrigens schon längst von Schoop⁵⁾ aus Aethylenbromid und Dimethylanilin dargestellt worden, und besitzt den Schmelzpunkt 50° , auch krystallisirt es nicht (wie Tröger angibt) in Blättchen, sondern in feinen mattweissen Nadeln. Es ist klar, dass die von Tröger angeführten complicirten Gleichungen zur Erklärung der Bildung des Tetramethyldiamidodiphenyläthans aus Schwefelkohlenstoff und Dimethylanilin, der Wirklichkeit keineswegs entsprechen, und dass alle weiterhin beschriebenen Derivate wohl als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 294.

²⁾ Beilstein giebt den Schmelzpunkt 216° an.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Loc. cit. S. 241.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 2196.

Methan- und nicht als Aethanabkömmlinge zu betrachten sind, da bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Zink und Salzsäure neben einer unbedeutenden Menge Trithioformaldehyd ausschliesslich Tetramethyldiamidodiphenylmethan entsteht.

Es sei mir noch gestattet, Hrn. stud. H. Rey für die mir bei der Ausführung obiger Versuche geleistete Hülfe meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich, im November 1888.

Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

589. Aug. Bischler: Condensationsproducte aus Basen der Parareihe mit Paranitro- und Metanitrobittermandelöl.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus Versuchen¹⁾, welche ich unlängst mitgetheilt habe, geht hervor, dass das Paratoluidin sich mit dem Paranitrobenzaldehyd zu einem Derivat des Triphenylmethans condensiren lässt — und zwar entstehen entschieden zwei isomere Verbindungen (α - und β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan), je nachdem die Condensation mit warmer Salzsäure²⁾ oder mit kalter concentrirter Schwefelsäure³⁾ hervorgebracht wird.

Ich habe nun die Einwirkung auch des Metanitrobenzaldehyds auf das Paratoluidin und ferner die Einwirkung des Metanitro- und Paranitrobenzaldehyds auf noch andere Basen der Parareihe, auf das *p*-Amidoisobutylbenzol und asym. Xylidin, untersucht.

Wie sich herausstellte, gehen die Condensationsprocesse durch concentrirte Schwefelsäure vollständiger vor sich als durch Salzsäure und sie sind weit weniger von unerfreulichen anderen Reactionen begleitet.

Diese Umstände veranlassten mich, einlässlichere Versuche mit der Salzsäure auf ein Gemisch von *m*-Nitrobittermandelöl und *p*-Toluidin zu beschränken.

Zunächst gedenke ich jedoch zweier noch nachträglich bereiteter Derivate des β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethans.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3302.

²⁾ Verfahren Mazzara's; diese Berichte XVIII, R. 334.

³⁾ Verfahren Tschacher's; diese Berichte XIX, 2463 und XXI, 188; ferner F. Stolz; diese Berichte XX, R. 615.