

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.

Diacetylrtes β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan,
 $(C_6H_4NO_2)CH(C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2$.

Der Versuch, diese Verbindung mit Acetylchlorid darzustellen, brachte ein ziemlich unerquickliches harziges Product. Bessere Dienste leistete das Essigsäureanhydrid.

Die Base und mässig überschüssiges Anhydrid wurden 1 bis 2 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten verwandelte sich die braune Lösung in eine gelbbraune zähe Masse. Diese, nach einander mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, ging in einen krystallinischen Körper über, welcher aus verdünntem warmem Alkohol in lichtgelben Krystallkörnern anschoß und nach erneuter Krystallisation constant bei 136° schmolz.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{25}H_{25}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	69.60	70.09 pCt.
Wasserstoff	5.80	5.77 »

Die Diacetylverbindung löst sich nicht in Wasser, schon in der Kälte ausgiebig in Alkohol und Aether.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_7H_6 \cdot NHC_7H_5O)_2$.

Behufs Erlangung dieses Derivats wurde die Nitrodiamidobase mit nur schwach überschüssigem Benzoësäureanhydrid (Säurechlorid nicht zu empfehlen) einige Zeit auf 120 bis 130° erhitzt.

Das ölige Reactionsproduct bildete nach dem Erkalten eine untermischt halbweiche und feste, in letzteren Theilen krystallinische Masse. Nicht verändertes Benzoësäureanhydrid wie üblich zu entfernen.

Die zurückgebliebene benzoylrte Verbindung krystallisirte aus verdünntem warmen Alkohol in glimmerartig vereinigten, schwach gelblichen Nadelchen, welche nach paarmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 152° hatten.

Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle:

	Ber. für $C_{35}H_{29}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	75.67	75.54 pCt.
Wasserstoff	5.22	5.34 »

Das normal benzoylrte Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan wird von Alkohol und Aether in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht gelöst.

β -Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan,
 $(C_6H_4NO_2)CH(C_7H_6 \cdot NH_2)_2$.

Bei der Darstellung dieser Base verfuhr ich in der Hauptsache wie s. Z. bei derjenigen des isomeren β -Paranitrophenyldiparaamido-

tolylmethans¹⁾, nur dass an Stelle des *p*-Nitrobittermandelöls der entsprechende Metanitrokörper und nicht freies *p*-Toluidin, sondern von vorneherein dessen Schwefelsäureverbindung genommen wurden. Zur innigen Mischung des Metanitrobenzaldehyds mit überschüssigem schwefelsaurem *p*-Toluidin (die 4- bis 5fache Gewichtsmenge Base im Salz) wurde bis zur Bildung eines beweglichen, nur schwer durchschüttelbaren Breis concentrirte Schwefelsäure gesetzt. Temperaturerhöhung nur gering, während bei angewandter freier Base nachtheilige, starke Erhitzung eintritt. Gleich auf den Zusatz der Schwefelsäure färbt sich die Nitroaldehyd-Sulfatmischung durch und durch gelb und behält diese Farbe unverändert bei. Mehr Säure als vorhin mitgetheilt zu nehmen, empfiehlt sich nicht, weil der Aldehyd sich leichter aufschwimmend ausscheidet und durch viel öfteres Durchschütteln wieder vertheilt werden muss. Im Brei entstandene Klumpen sind sorgfältig zu zerdrücken.

Nach drei bis vier Tagen ist der meiste Nitrobenzaldehyd verschwunden. Die Reactionsmasse wird dann mit vielem Wasser versetzt und erhitzt, worauf man den ausgeschiedenen unveränderten Aldehyd abfiltrirt, das Filtrat alkalisch macht und es von überschüssigem *p*-Toluidin durch Wasserdampfdestillation befreit.

Unflüchtig ist ein schwach brauner, öliges Körper, welcher beim Erkalten rasch völlig krystallinisch erstarrt. Derselbe krystallisirt aus heissem, starkem Alkohol in dicken, festen, nadeligen Gebilden von gelblicher Farbe. Wiederholte Versuche ihn durch öfteres Umkrystallisiren mit Thierkohle weiss zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Immerhin besitzt der reine Körper eine weit hellere Farbe als das β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan.

Seine Analyse stimmte auf die erwartete isomere Base, also das β -Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan.

	Ber. für $C_{21}H_{21}N_3O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	72.62	72.62 pCt.
Wasserstoff	6.05	6.12 »

Die β -Metanitrodiparaamidobase krystallisirt in Nadeln; mitunter entstehen auch, und zwar besonders in verdünnten alkoholischen Lösungen, anscheinend Blättchen, welche aber, wie näheres Zusehen lehrt, durch aneinander gelegte Nadeln gebildet sind. — Schmelzpunkt der reinen Verbindung 85 bis 86°. Stark erhitzt, stösst sie etwas Paratoluidin aus und verkohlt gänzlich.

Die Nitrodiamidobase löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht schon in kaltem Aether oder Benzol, sehr leicht in Chloroform, aber spärlich selbst bei Siedehitze in

¹⁾ Diese Berichte XX, 3304.

Petroläther. Ausbeute an Metanitrodiparaamidotolylmethan, wenn mit etwas grösseren Mengen gearbeitet wurde, nicht unbefriedigend. Ich erhielt z. B. auf 40 g Metanitrobenzaldehyd bei viel überschüssigem Paratoluidin 56 g Rohbase, das sind circa 60 pCt. des theoretischen Betrages.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot 2HCl$.

Die Nitrodiamidobase wird von wässriger Salzsäure allein auch beim Erwärmen nur sehr langsam, aber nach der Zugabe von etwas Alkohol unschwer aufgenommen. Sie schießt aus der ziemlich concentrirten Lösung in voluminösen gelblichen Nadelchen allmählich an.

Untersucht exsiccatorrockene Substanz:

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor 16.90	16.86 pCt.

Die Salzsäureverbindung ist in Aether fast nicht, in kaltem Alkohol spärlich, in heissem ausgiebig löslich. Beim Erhitzen mit Wasser scheidet sich freie Base aus, welche wie hier, so auch in anderen Fällen mittelst Aether extrahirt und dann einlässlicher als solche erkannt wurde.

Platindoppelsalz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Giesst man die heisse concentrirte salzsaure Lösung der Base in überschüssige concentrirte wässrige Platinchloridlösung, so scheiden sich gleich gelbe, voluminöse Nadeln aus.

Metallgehalt des exsiccatorrockenen Niederschlages:

Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin 25.76	25.84 pCt.

Das Doppelsalz ist in Alkohol schwer und in Aether nicht löslich. Mit heissem Wasser zersetzt es sich.

Acetylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2) CH (C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2$.

Das β -Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan wird auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid erwärmt und das überschüssige Anhydrid dann wie üblich entfernt. Es bleibt ein gelber, krystallinischer Körper zurück. Man krystallisirt diesen aus wässrigem Alkohol einige male um und erhält so dicht vereinigte, schwach gelbe Nadelchen vom constanten Schmelzpunkt 103 bis 104°.

Analysenergebniss nach Voraussetzung:

Ber. für $C_{25}H_{25}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff 69.60	69.42 pCt.
Wasserstoff 5.80	5.90 »

Das Diacetylderivat ist in kaltem Alkohol und Benzol ziemlich spärlich, in den beiden warmen Flüssigkeiten und in Aether leicht löslich.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2) CH (C_7H_6 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Dargestellt aus der Nitrodiamidobase und Benzoësäureanhydrid bei 140°. Gelbe krystallinische Reaktionsmasse. Sie wurde, nach der Behandlung mit Sodalösung, aus verdünntem Weingeist reinkrystallisirt. Büschelig gruppirte, gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt constant 146°.

Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt des bei 100° getrockneten Präparates:

	Ber. für $C_{35}H_{29}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	75.67	75.45 pCt.
Wasserstoff	5.23	5.35 »

Die Benzoylverbindung wird von Alkohol in der Kälte reichlich, beim Erwärmen leicht aufgenommen. In Aether ist sie weniger löslich als in Alkohol.

Reductionsproduct des Metanitrophenyldiparaamidotolylmethans.

Die unter Zusatz von wenig Alkohol in concentrirter Salzsäure gelöste Base färbte sich beim gelinden Erwärmen mit Zinnsalz dunkelroth.

Ich habe schliesslich die meiste überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt, den Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff alles Zinn gefällt. Das stark eingeeengte farblose Filtrat schied weisse Blättchen aus, welche aus wenig warmem Wasser nochmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Ihr Gehalt an Chlor stimmte auf denjenigen des erwarteten salzsauren Metaamidophenyldi-*p*-amidotolylmethans, $C_{21}H_{23}N_3 \cdot 3 HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	24.97	25.42 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich auch in kaltem Wasser und in Weingeist reichlich, aber nicht in Aether. Zur wässrigen Lösung gesetzte concentrirte Salzsäure brachte keine Fällung.

Ausbeute an reiner Salzsäureverbindung wenig befriedigend.

Vermischt man das in Wasser aufgenommene Salz mit Lauge, so krystallisiren weisse Blättchen aus, wohl sicher die Base. Sie löst sich etwas in Wasser, reichlich in Weingeist und Aether, besitzt übrigens nicht erquickliche Eigenschaften und verschmiert leicht, weshalb — zumal bei der geringen Ausbeute an salzsaurem Salz — auf nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Dagegen habe ich noch das

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{23}N_3)_2 \cdot 3 H_2PtCl_6$, dargestellt.

Vereinigte concentrirte Lösung des salzsauren Triamidophenylditolylmethans und von Platinchlorid schieden kleine reingelbe Blättchen aus.

Metallgehalt der bei 100^o getrockneten Verbindung:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	31.39	31.87 pCt.

Das Doppelsalz ist in Aether nicht, in heissem Alkohol nur wenig löslich. Viel kochendes Wasser wirkt zersetzend.

α -Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan.

Metanitrobenzaldehyd lässt sich durch concentrirte Salzsäure ebenso mit dem *p*-Toluidin condensiren wie der *p*-Nitrobenzaldehyd (s. l. c.). Ich operirte in der Hauptsache wie früher, nach Mazzara.

Das Reactionsproduct aus dem Metanitrobenzaldehyd, *p*-Toluidin und weingeistiger Salzsäure bildete gleichfalls eine gelatineartige Masse. Diese ist in Wasser vertheilt und von unverändertem Toluidin durch Destillation mit Natronlauge befreit worden. Als Rückstand blieb eine dunkle, in der Kälte harzartige Substanz. Sie löste sich in verdünnter warmer Schwefelsäure, unter Ausscheidung von noch unverändertem Nitrobenzaldehyd. Wasser fällte aus dem Filtrat davon zuerst einen braunen harzähnlichen Körper, dann kamen gelbe Flocken. Nach sehr reichlichem Wasserzusatz entstand durch überschüssige Lauge bloß noch ein geringer Niederschlag.

Krystallisationsversuche mit den Flocken sind nicht gut gelungen. Nur allein die freiwillig abdunstende Lösung in Benzol lieferte in einer dicköligen bis zähen Ausscheidung auch einige gelbe Krystallkörner. Sie liessen sich von anhängender zäher Substanz durch Benzol befreien, waren aber in diesem und (vom Petroläther abgesehen) in den anderen üblichen Solventien gleichfalls reichlich löslich. Schmelzpunkt der Krystallkörner 125—128^o, d. i. um 30^o über demjenigen des Condensationsproductes aus Metanitrobittermandelöl und *p*-Toluidin durch concentrirte Schwefelsäure.

Versuche des Umkrystallisirens ergaben zwar einige Körner, aber in der Hauptsache doch wieder zähe unerquickliche Substanz.

Mit krystallinischem, exsiccator-trockenem Präparat ausgeführte Analysen liessen auf vorhandenes Krystallbenzol schliessen. Dagegen lieferte die Verbrennung der bei 120—130^o getrockneten Verbindung auf die erwartete Formel:

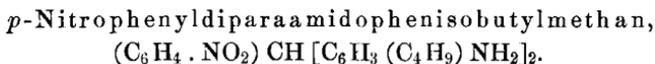


wenigstens annähernd stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.62	73.55 pCt.
Wasserstoff	6.05	6.69 »

Wie das früher beschriebene α -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan ist auch die isomere α -Metanitrodiparaamidoverbindung eine nur sehr schwache Base. Ihre Salze werden durch Wasser leicht zersetzt. Krystallisirte Salze liessen sich nicht erhalten.

An der Isomerie der Condensationsproducte aus Metanitrobittermandelöl und *p*-Toluidin einmal durch Schwefelsäure und dann durch Salzsäure kann kein Zweifel sein.



p-Nitrobittermandelöl und schwefelsaures *p*-Amidoisobutylbenzol (starker Ueberschuss) wurden durch concentrirte Schwefelsäure in üblicher Weise condensirt.

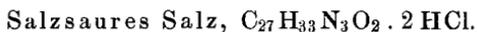
Die neue, vom überschüssigen Amidoisobutylbenzol und Nitrobittermandelöl befreite, aber sonst rohe Base, ein brauner, fester, krystallinischer Körper, krystallisirte aus warmem Alkohol in seidglänzenden, gelben Nadeln, welche ihre Farbe beim wiederholten Umkrystallisiren, unter Zusatz von Thierkohle, nicht änderten. Schmelzpunkt schliesslich constant 125—126°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Präparats stimmte auf die erwartete Formel: $C_{27}H_{33}N_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.16	75.11 pCt.
Wasserstoff	7.66	7.84 »

Das *p*-Nitrophenyldiparaamidophenisobutylmethan löst sich wenig in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und Benzol.

Ausbeute an isobutyrlirter Base nicht besonders zufriedenstellend. Ich erhielt auf je 8 g *p*-Nitrobenzaldehyd mit überschüssigem Amidoisobutylbenzol 6½—7 g Rohbase, d. s. etwa 35 pCt. der möglichen Menge. — Die Rohbase lässt sich übrigens ohne grosse Einbusse reinigen.



Schiesst aus einer concentrirten Lösung des Nitrodiamins in warmer weingeistiger Salzsäure an in hellgelben Blättchen. Sie werden von warmem Weingeist reichlich, von kaltem wenig, von Aether nicht gelöst. Durch überschüssiges Wasser erfolgt Zersetzung.

Exsiccatorrockene Substanz:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Chlor	14.08	13.83 pCt.

Platindoppelsalz, $C_{27}H_{33}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Dargestellt aus der isobutyrlirten Base in warmer salzsaurer Lösung mit Platinchlorid. Beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in rein gelben Blättchen.

Löst sich nicht in Aether, ausgiebig in kochendem Weingeist. Kochendes Wasser scheidet freie Base aus.

Schwefelsäuretrockene Substanz:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	23.18	22.99 pCt.

Acetylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_{10}H_{12} \cdot NHC_2H_5O)_2$.

Darstellungsverfahren, wie bei früher besprochenen solchen Verbindungen. Man erhält nach Beseitigung des überschüssigen Essigsäureanhydrids eine gelbe krystallinische Masse.

Sie krystallisirt aus heissem Weingeist in untereinander zusammenhängenden gelben Körnern, welche nach erneuter Krystallisation bei constant 114° schmelzen.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{31}H_{37}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	72.23	72.00 pCt.
Wasserstoff	7.18	7.18 »

Die diacetylrte Base löst sich in Benzol leicht, ebenso in warmem Alkohol oder Aether, in den beiden kalten Flüssigkeiten wenig.

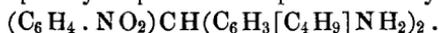
Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_{10}H_{12} \cdot NHC_7H_5O)_2$.

Bereitet nach üblichen Verfahren. — Krystallisirt aus nicht zu sehr verdünntem Alkohol in langen, gelblichen Nadeln. Schmelzpunkt constant $125-126^{\circ}$. Löslichkeit gross in Aether, Benzol, Chloroform, desgleichen in kochendem Alkohol.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{44}H_{43}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	77.00	76.75 pCt.
Wasserstoff	6.41	6.40 »

Metanitrophenyldiparaamidophenisobutylmethan,



Ausgangssubstanzen *m*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Amidoisobutylbenzol. Zur Condensation benutzt concentrirte Schwefelsäure.

Die von unveränderten Ingredientien befreite noch rohe Nitrodiamidbase, welche leicht verharzt, wird zweckmässig mittelst Aether isolirt und bildet dann einen dunklen, krystallinischen Körper. Man erhält ihn aus warmem Alkohol in glimmerartig zusammengelagerten

hellgelben Blättchen vom Schmp. 64—65°. — Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des *p*-Nitrophenyldiparaamidophenisobutylmethans.

Untersucht exsiccatorgetrocknete Substanz:

	Ber. für $C_{27}H_{33}N_3O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	75.17	75.00 pCt.
Wasserstoff	7.65	7.67 »

Ausbeute etwas geringer als diejenige an der isomeren Paranitrodiamidobase.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_{10}H_{12} \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Bereitet mittelst Benzoësäureanhydrid. — Krystallisirt aus heissem, wässrigem Alkohol in gelblichen Blättchen. Sie schmelzen bei 113—114°. Lösen sich in kaltem Alkohol spärlich, in heissem leicht.

Analysenergebniss:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	77.00	76.85 pCt.
Wasserstoff	6.41	6.60 »

Paranitrophenyldiamidometaxylylmethan,
 $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_8H_8 \cdot NH_2)_2$.

Auf 10 g Paranitrobenzaldehyd wurden 10 g asymmetrisches Metaxylylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) genommen. Condensation durch concentrirte Schwefelsäure und Verarbeitung der Reactionsmasse wie üblich.

Die rohe Base, eine braune feste Substanz, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in hellgelben, glänzenden, haarfeinen Nadeln erhalten, welche sich auch durch Thierkohle nicht entfärben liessen. Schmp. 89—90°.

Analysenergebniss der obigen Formel entsprechend:

	Ber. für $C_{23}H_{25}N_3O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	73.60	73.45 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.34 »

Das Paranitrophenyldiamidoxylmethan ist in kaltem Weingeist sehr wenig, in heissem aber reichlich löslich, desgleichen in kaltem Aether; in warmem Aether, in Benzol oder Chloroform löst es sich leicht.

Ausbeute an roher Phenylxylylbase auf Eingangs bezeichnete Ingredienzmenngen circa 8 g, d. s. 33 pCt. der theoretischen Menge. Reinigung gelingt auch hier leicht.

Salzsaures Salz, $C_{23}H_{25}N_3O_2 \cdot 2HCl$.

Krystallisirt aus weingeisthaltiger, warmer, concentrirter Salzsäure in schwach gelblichen, flachen Nadeln. Wird von kaltem Weingeist wenig, von heissem reichlich gelöst. Wasser macht Base frei.

Exsiccatorrockene Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	15.84	15.57 pCt.

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{25}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid in gelben Krusten aus, die aus kleinen Krystallkörnern bestehen.

Löslichkeit in kaltem Weingeist gering, in heissem beträchtlich, in Aether so zu sagen Null. Kochendes Wasser wirkt zersetzend.

Exsiccatorrockenes Doppelsalz:

	Berechnet	Gefunden
Platin	24.84	24.79 pCt.

Acetylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_8H_8 \cdot NH \cdot C_2H_5O)_2$.

Dargestellt mit Essigsäureanhydrid.

Wird aus der Lösung in Aether oder in verdünntem warmem Alkohol in kleinen, hellgelben, krystallinischen Körnern erhalten. Schmilzt bei 88° . Löst sich spärlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether weniger als in Alkohol.

Elementaranalyse:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	70.58	70.52 pCt.
Wasserstoff	6.32	6.68 »

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_8H_8 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Benzoësäureanhydrid angewandt.

Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Weingeist in voluminösen, seideglänzenden, schwach gelblichen Nadeln. Schmelzpunkt $191-192^\circ$. Löslichkeit ähnlich derjenigen des Acetylderivats.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	76.16	75.90 pCt.
Wasserstoff	5.66	5.82 »

Metanitrophenyldi-amidometaxylylmethan,



Reactionsingredientien: Metanitrobenzaldehyd, schwefelsaures asymmetrisches Metaxylydin und concentrirte Schwefelsäure.

Die Metanitrodiamidobase schießt aus Weingeist in feinen Blättchen an, welche nach paarmaligem Umkrystallisiren, unter Zugabe von Thierkohle, noch eine schwach graugelbliche, anscheinend nicht weiter veränderliche Farbe zeigten. Schmp. constant $91-92^\circ$. Löslichkeitsverhältnisse ganz ähnlich denen des Paranitrophenyldiamidoxylylmethans.

Analyse obiger Formel entsprechend:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.60	73.33 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.63 »

Ausbeute an Nitrodiamidobase ungefähr 35 pCt. der Theorie.

Untersucht wurden das salzsaure Salz der obigen Base, ihr Platin-doppelsalz, das Acetyl- und Benzoylderivat. Darstellungsverfahren übereinstimmend mit demjenigen für die isomeren Verbindungen des Paranitrophenyldi-amidometaxylylmethans. Auch erinnern die isomeren Körper vielfach an einander, so in den Löslichkeitsverhältnissen. Das salzsaure und Platindoppelsalz der Metanitrodiamidobase zersetzen sich gleichfalls beim Kochen mit Wasser.

Salzsaures Salz, $C_{23}H_{25}N_3O_2 \cdot 2HCl$.

Krystallisirt aus weingeisthaltiger Salzsäure in schwach gelblichen Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	15.84	15.60 pCt.

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{25}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Wird in Form eines graugelben, krystallinischen Niederschlages erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Platin	24.84	24.51 pCt.

Acetylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5O)_2$.

Scheidet sich aus Aether ab in kleinen, hellgrauen Nadeln, welche bei 131—132° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.58	70.45 pCt.
Wasserstoff	6.32	6.23 »

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Bildet, aus warmem, verdünntem Alkohol krystallisirt, voluminöse gelbliche Nadeln. Sie schmelzen bei 185—186°.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.16	76.13 pCt.
Wasserstoff	5.66	5.91 »

Constitutionsverhältnisse.

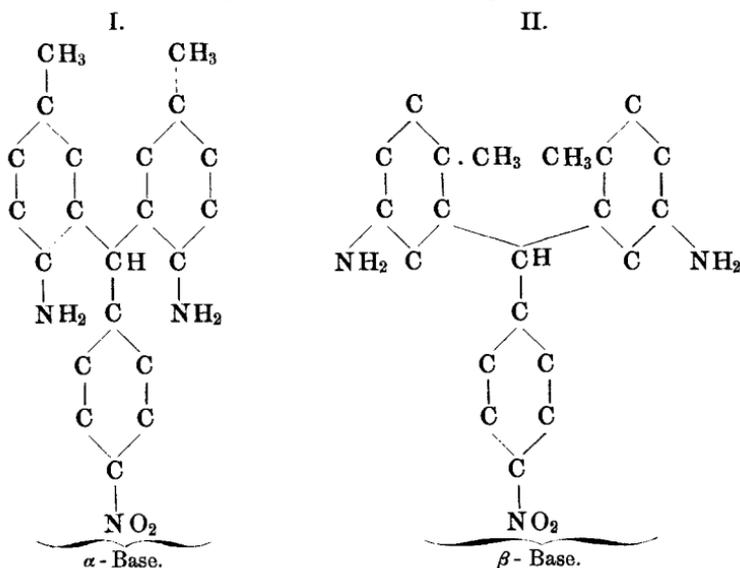
Bekanntlich entstehen bei der Condensation des Paranitrobenzaldehyds mit Paratoluidin:

1. durch concentrirte Salzsäure,
2. durch concentrirte Schwefelsäure isomere Derivate des Triphenylmethans,
 1. das α - und
 2. das β -Paranitrophenyldi-paraamidotolylmethan.

Nach den Versuchen von Ullmann über die Constitution des Phenylidiparaamidotolylmethans, welches er aus Benzaldehyd und Paratoluidin mit Salzsäure dargestellt hat, erscheint als sehr wahrscheinlich, dass das verknüpfende Kohlenstoffatom (Methankohlenstoff) im Molekül des Diamins sich zu beiden Amidogruppen in Ortholage befindet.

Hiernach wird dem nach gleicher Methode bereiteten α -Paranitrophenylidiparaamidotolylmethan wohl auch dieselbe Constitution zukommen, und bleibt für den Methankohlenstoff der isomeren β -Parabase nur die Metalage zu den Amidogruppen übrig.

Dieser Auffassungsweise entsprechen folgende Formeln:



Ohne Zweifel gilt das vorhin über die Strukturverhältnisse der isomeren Paranitrodiamidobasen Gesagte auch für die unter Benutzung von Metanitrobittermandelöl (an Stelle des Paranitrobittermandelöls) sonst übereinstimmend dargestellten Verbindungen: α -Metanitro- und β -Metanitrophenylidiparaamidotolylmethan.

Noch kommt hier in Betracht, dass die Metaderivate sich im Durchschnitt ganz nach Art der Normalkörper verhalten, was im gegebenen Fall um so mehr dafür spricht, dass sich der Metanitrobenzaldehyd mit dem Paratoluidin durch concentrirte Salzsäure nicht anders condensirt haben wird als der Benzaldehyd selbst.

Das β -Paranitro- und β -Metanitrophenylidiparaamidotolylmethan sind jedenfalls relativ stärkere Basen als die entsprechenden α -Verbindungen, übrigens im Einklang mit Erfahrungen, wonach negative Substituenten (hier das relativ negative Kohlenstoffatom) die Natur aromatischer Basen in der Metastellung zum Amid am wenigsten beeinflussen.

Den aus dem Paraamidoisobutylbenzol und asymmetrischen Metaxylidin mit Nitrobenzaldehyden durch concentrirte Schwefelsäure erhaltenen Nitrodiamidobasen müssen selbstverständlich Structurformeln zukommen, welche sich derjenigen des Paranitrophenyldiparaamidotolylmethans oben sub II anschliessen.

Die überschüssige concentrirte Schwefelsäure beeinflusst aromatische Amine bei ihrer Condensation mit Nitrobenzaldehyden, wie es scheint, nicht anders als beim Nitrirungsprocess; in beiden Fällen entstehen Verbindungen der Metareihe, d. s. die unter gegebenen Umständen möglichst starken Basen.

Ich habe in variirter Weise versucht, Ullmann's Phenyldiparaamidotolylmethan durch vorsichtige Nitrirung in mein Paranitro- resp. Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan überzuführen, um so einen bestätigenden Aufschluss über die Constitution der Nitrodiamidobasen zu erhalten. Die Untersuchung führte nicht zum Ziel. Und ebenso wenig ist der Nachweis gelungen, dass bei energischer Nitrirung der Ullmann'schen Base und des Paranitrophenyldiparaamidotolylmethans (als Acetylderivate) ein und dieselbe Verbindung gebildet wird. Es entstanden gelbe amorphe Körper, die sich nicht genügend charakterisiren liessen.

Spaltungsversuche endlich am Paranitrophenyldi-paraamidotolylmethan, gleichfalls zweckbezüglich der Constitutionsverhältnisse, ergaben, dass es sich beim längeren Erhitzen mit verdünnter (10 bis 20 procentiger) Schwefelsäure auf 130—140° zersetzt, unter reichlicher Bildung von Paratoluidin. Daneben entstand eine schwach gelbe amorphe, indifferente Substanz, deren genügende Reinigung noch erzielt werden muss.

Die Darstellung einer mit der Ullmann'schen Verbindung isomeren Base aus Paratoluidin und Bittermandelöl durch concentrirte Schwefelsäure hat gleichfalls nicht ausreichen glücken wollen. Reaction relativ gering. Gebildet ein harziger, wenig erquicklicher Körper.

Meine Versuche zeigen, dass das Metanitro- und Paranitrobittermandelöl sich wie mit dem Paratoluidin und so auch mit anderen Basen der Parareihe, dem Paraamidoisobutylbenzol und dem asymmetrischen Metaxylidin, condensiren lassen.

Die Condensation durch concentrirte Schwefelsäure geht verhältnissmässig leicht vor sich. Es entstehen die Nitrodiamidoderivate alkylirter Triphenylmethane.

In Folge des Schlusses vom Semester, habe ich es unterlassen müssen, meine Versuche auf Paraverbindungen auch anderer Körperklassen auszudehnen.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.