

Ein anderes Dinitroderivat, nämlich *o*-Dinitro-*p*-diamidodiphenylmethan, wurde durch directes Nitriren des Diamidodiphenylmethans in viel concentrirter Schwefelsäure mit 2 Molekülen Kalisalpeter erhalten.

Das aus dem Reactionsgemisch mit Ammoniak gefällte Rohproduct wurde durch Lösen in heisser verdünnter Salzsäure, nochmalige Fällung der filtrirten Lösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt und dabei in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $202^{\circ}$  erhalten. Die Verbindung bildet ein in farblosen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz, welches durch Erwärmen auf  $100^{\circ}$  und auch durch viel Wasser theilweise zerlegt wird.

Die Nitrobase löst sich leicht in Alkohol und in Phenol, schwerer in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O_4$
H	4.65	4.17 pCt.
C	54.12	54.17 „
N	19.85	19.44 „

Ich beabsichtige in erster Linie aus den beiden beschriebenen Nitrokörpern durch Eliminirung der Amidogruppen das *m*-Dinitro- und *o*-Dinitrodiphenylmethan darzustellen und deren Reductionsproducte, die ja Isomere des Ausgangsmaterials sind, einem näheren Studium zu unterwerfen.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 44. G. Pulvermacher: Ueber einige Reactionen des Trithioformaldehyds und Formaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXII.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Bindung zweier Stickstoffatome an die Methylengruppe und mithin die Darstellung von Derivaten des bisher vergeblich gesuchten Methylendiamins,  $CH_2(NH_2)_2$ , ist schon verschiedentlich in Angriff genommen worden. So erhielt Kolotow<sup>1)</sup> aus Formaldehyd und Diäthylamin das Tetraäthylmethylendiamin. Lermontoff<sup>2)</sup> gewann

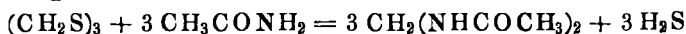
<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1885, 229—250 und diese Berichte XVIII, 611 Ref.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1255.

durch die Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin das Diphenylmethylendiamin, welches später Pratesi<sup>1)</sup> aus Formaldehyd und Anilin darstellte. Im Jahre 1850 erhielt Schwarz<sup>2)</sup> durch Oxydation von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung, welche er Hipparaffin nannte. Dieselbe wurde nach langen Jahren von Kraut und Schwartz<sup>3)</sup> näher studirt und von Hepp und Spiess<sup>4)</sup> aus Benzonitril, Methylal und Schwefelsäure dargestellt. Sie erwies sich als die Dibenzoylverbindung des Methylendiamins,  $\text{CH}_2(\text{NHCO C}_6\text{H}_5)_2$ , und ist unter dem Namen Methylendibenzamid bekannt. Ihre Bildung beobachtete auch Pinner<sup>5)</sup> bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamidin. Durch die Einwirkung von Methylal auf Benzylecyanid und concentrirte Schwefelsäure gewann ferner Hepp<sup>6)</sup> das Methylendiphenylacetamid,  $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Methylenjodid und Phtalimidkalium stellte Neumann<sup>7)</sup> das Methylendiphtalimid,  $\text{CH}_2(\text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)_2$ , dar. Lüdy<sup>8)</sup> endlich erhielt durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff und Sulfoharnstoff den Methylenharnstoff,  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ , und den Methylensulfoharnstoff,  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CS}$ .

Die leichte Zugänglichkeit des Formaldehyds, welcher von Merklin und Lösekann in 40procentiger, wässriger Lösung geliefert wird, legte es nahe, von diesem ausgehend Versuche nach der angedeuteten Richtung hin zu unternehmen.

Es wurde zunächst nach der von Baumann<sup>9)</sup> angegebenen Vorschrift durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit dem dreifachen Volumen concentrirter Salzsäure versetzte Lösung des Formaldehyds der bei  $216^\circ$  schmelzende Trithioformaldehyd,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ , dargestellt, und dieser mit einer wässrigen Lösung von Acetamid am Rückflusskühler gekocht, in der Erwartung, dass sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff eine Umsetzung in der durch die Gleichung



angedeuteten Weise vollziehen würde. Jedoch selbst nach mehrstündiger Einwirkung war keine Umsetzung bemerkbar; es wurden

1) Gazz. chim. 351—356 und diese Berichte XVIII, 71 Ref.

2) Ann. Chem. Pharm. 75, 201.

3) Ann. Chem. Pharm. 223, 43.

4) Diese Berichte IX, 1427.

5) Diese Berichte XXIII, 3821.

6) Diese Berichte X, 1650.

7) Diese Berichte XXII, 1002.

8) Monatshefte für Chemie X, 297 u. 298.

9) Diese Berichte XXIII, 67.

nur minimale Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt. Fügt man frisch gefälltes, in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd zu dem Reaktionsgemisch, um die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs zu bewirken, so bildet sich zwar nach andauerndem Kochen viel Quecksilbersulfid, jedoch enthält die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit nur unverändertes Acetamid sowie Formaldehyd. Es ist also lediglich der Schwefel des Trithioformaldehyds durch Sauerstoff ersetzt worden, unter gleichzeitiger Spaltung des trimolecularen Körpers. Diese Reaction vollzieht sich, wie ein besonders angestellter Versuch zeigte, auch bei Abwesenheit von Acetamid.

### Einwirkung von Quecksilberacetamid auf Trithioformaldehyd.

Zu der gewünschten Verbindung, dem  
Methylendiacetamid (Diacetylmethylendiamin),  
 $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}_3)_2$ ,

führte das von Strecker<sup>1)</sup> dargestellte und von Markownikow<sup>2)</sup> näher beschriebene Quecksilberacetamid,  $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$ . Dasselbe wurde in der von dem letzteren angegebenen Weise durch Lösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in wässrigem Acetamid, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus Alkohol in Krystallblättchen vom Schmelzpunkt  $195^\circ$  erhalten.

Mischt man trockenes Quecksilberacetamid mit etwas mehr als der berechneten Menge Trithioformaldehyd und erhitzt im Kölbchen im Schwefelsäurebade, so beginnt bei  $150^\circ$  Dunkelfärbung. Während des Erhitzens sublimirt stetig Trithioformaldehyd in den Kolbenhals. Bei  $195^\circ$  tritt eine heftige Reaction ein. Dieselbe giebt sich durch Aufschäumen des nunmehr ganz schwarz gewordenen Reaktionsproductes, durch das Auftreten des stechenden Geruchs nach Formaldehyd sowie durch Entwicklung mit violetter Flamme brennender Dämpfe zu erkennen. Um die Natur dieser bei der Reaction entwickelnden Producte klarzustellen, wurde bei ferneren Versuchen stets ein durch Wasser gekühltes U-Rohr vorgelegt, in welchem sich nicht unbeträchtliche Mengen einer farblosen Flüssigkeit verdichteten. Von derselben wird weiter unten die Rede sein.

Der Kolbeninhalt wurde mehrfach mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten wässrigen Lösungen lieferten beim Eindampfen einen dunkel gefärbten krystallinischen Rückstand, welcher mit wenig heissem Alkohol aufgenommen wurde. Aus der durch Thierkohle entfärbten alkoholischen Lösung krystallisirte beim Erkalten das Methylendiacetamid

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1857, 341.

<sup>2)</sup> Jahresberichte 1863, 325.

$\text{CH}_2(\text{NHCOCH}_3)_2$  in farblosen vierseitigen Säulen. Es schmilzt bei  $196^\circ$ , ist in Wasser überaus, in Alkohol ziemlich leicht, in Ligroin, Benzol und Chloroform schwer, in Aether nicht löslich, wird jedoch durch die letzten vier Lösungsmittel aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt.

Die Elementaranalysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 46.15	45.59	45.94	—	—	pCt.
H 7.69	8.18	7.95	—	—	
N 21.53	—	—	21.63	21.65	

Dass die neue Verbindung nicht ein Abkömmling des trimolecularen Sulfaldehyds ist, ergab eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult:

Berechnet	Gefunden
130	138

Die wässrige Lösung des Diacetylmethylendiamins reagirt neutral. Versetzt man dieselbe mit einer salzsauren Lösung von Goldchlorid und stellt die Flüssigkeit einige Tage unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man ein schönes Goldsalz in grossen sechseckigen Krystallen, welches in Wasser und Alkohol überaus leicht löslich ist und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether als Oel gefällt wird. Die Analyse ergab 41.75 pCt. Gold. Die Formel  $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}_3)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$  verlangt 41.84 pCt. Gold. Das Salz entspricht also in seiner Zusammensetzung dem von A. W. von Hofmann<sup>1)</sup> dargestellten Goldsalz des Diacetyläthylendiamins,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NHCOCH}_3)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

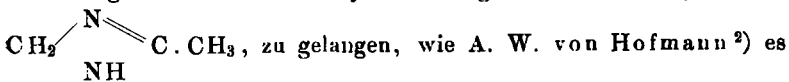
Beim Kochen mit wässriger Salzsäure oder Natronlauge spaltet sich das Methylendiacetamid nach folgender Gleichung:



Die Essigsäure wurde in der Form ihres Aethylesters nachgewiesen, der Formaldehyd durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff in den Trithioformaldehyd übergeführt, das Ammoniak endlich durch eine Analyse seines Platinochloriddoppelsalzes identificirt.

Ber. für $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt 43.88	43.56 pCt.

Es ist bisher nicht gelungen, durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf die Diacetylverbindung zu einer Anhydrobase,



zu gelangen, wie A. W. von Hofmann<sup>2)</sup> es mit dem Diacetyläthylendiamin zur Ausführung gebracht hat. Zwar

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2333.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2334.

wurde die Abspaltung von Essigsäure constatirt, jedoch erwies sich das krystallinische Reactionsproduct als fast ausschliesslich aus Salmiak bestehend.

Die bei den verschiedenen Operationen in dem vorgelegten U-Rohr gesammelte Flüssigkeit wurde mit festem Chlorcalcium behandelt; es zeigte sich, dass dieselbe nicht unerhebliche Mengen von Wasser enthielt. Da sowohl Trithioformaldehyd wie Quecksilberacetamid für die Versuche scharf getrocknet waren, so konnte dieses Wasser nur von einer zweiten Reaction herrühren, welche sich neben der oben beschriebenen abspielte. Hierfür sprach auch die mässige Ausbeute, in welcher das Methylendiacetamid erhalten wurde. Das von dem Wasser getrennte Liquidum, welches deutlich den Geruch nach Formaldehyd erkennen liess und auch beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel erzeugte, wurde der Destillation unterworfen. Es ging zwischen 80 und 82° über und wurde durch seinen Siedepunkt sowie durch die pfirsichblüthfarbige Flamme, mit der sein Dampf brannte, als Acetonitril,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , erkannt. Ausserdem lieferte es beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure Essigsäure und Ammoniak, durch die Einwirkung von metallischem Natrium das bei 180° schmelzende Kyanmethin neben Cyannatrium.

Demnach zerlegt sich beim Erhitzen von Trithioformaldehyd mit Quecksilberacetamid ein Theil des gebildeten Methylendiacetamids in statu nascendi in Formaldehyd, Wasser und Acetonitril:



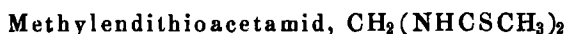
Erhitzt man das Methylendiacetamid für sich im Siedekölbchen, so geht dasselbe unter theilweiser Verkohlung bei 288° (uncorr.) über.

#### Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Methylendiacetamid.

Wenn man Methylendiacetamid (5 Mol.) und Phosphorpentasulfid (2 Mol.) mit einander mischt und nach Hinzufügung von Benzol die Mischung ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung im Sieden erhält, so tritt Umsetzung ein. Die von harzigen Producten abgegossene Benzollösung hinterlässt beim Verdunsten einen tief gelbgefärbten krystallinischen Rückstand; derselbe wurde zunächst mehrfach mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen, und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die neue Verbindung, welche sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, bildet spiessförmige gelblich weisse geruchlose Nadeln vom Schmelzpunkt 145—146°. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten fast quantitativ erhalten wird, ist ferner löslich in Alkohol, Aether und Chloroform,

schwerer in Benzol. Von kalter Natronlauge wird sie aufgenommen, durch Zusatz von Salzsäure aus der alkalischen Lösung unverändert gefällt.

Wie aus den Analysen hervorging, war durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel das



entstanden.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 37.04	37.69	37.62	—	—	
H 6.17	6.53	6.47	—	—	»
N 17.28	—	—	17.63	—	»
S 39.50	—	—	—	39.84	»

Die etwas zu hoch gefundenen Kohlenstoff- und Schwefelzahlen rühren jedenfalls davon her, dass es überaus schwierig ist, den aus dem Phosphorpentasulfid stammenden freien Schwefel vollständig zu entfernen.

Die wässrige Lösung der Substanz giebt mit Quecksilberchlorid einen gelben amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird und dann aus Schwefelquecksilber besteht. Quecksilberoxyd nimmt zwar den Schwefel vollständig heraus, jedoch wurde nicht Methylendiacetamid, sondern Acetamid gebildet. Alkalien und Säuren bewirken, wie auch nicht anders erwartet wurde, beim Kochen die völlige Zerlegung in Formaldehyd, Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Auch alkoholische Salzsäure wirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur in derselben Weise.

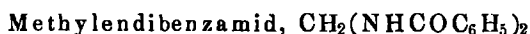
Jodmethyl, auf die Lösung des Methylendithioacetamids in Chloroform einwirkend, reagirt unter Ausscheidung eines festen Körpers, der jedoch, in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, durch Wasser, Alkohol, Eisessig unter Entwicklung eines penetranten merkaptanartigen Geruchs zersetzt wird und daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte. Analysen des direct ausgeschiedenen Productes führten nicht zu der Aufstellung einer Formel.

#### Einwirkung von Quecksilberbenzamid auf Trithioformaldehyd.

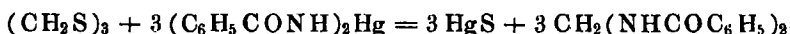
Die bei der Wechselwirkung zwischen Quecksilberacetamid und Trithioformaldehyd erhaltenen Resultate legten den Wunsch nahe, diese Reaction in einer anderen Reihe zu bestätigen. Zu dem Ende wurde nach den Angaben von Dessaignes<sup>1)</sup> Benzamidquecksilber

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 82, 234.

$(C_6H_5CONH)_2Hg$  dargestellt und in derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Trithioformaldehyd im Schwefelsäurebade erhitzt. Bei  $200^\circ$  tritt eine heftige Reaction ein. Das schwarze Product zeigte intensiv den bittermandelölartigen Geruch nach Benzonnitril; letzteres wird jedoch nur in sehr geringer Menge gebildet. Die durch Auskochen mit Alkohol und Filtriren vom Schwefelquecksilber befreite Lösung wurde durch Thierkohle entfärbt. Aus der Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten weisse weiche Nadeln aus, welche bei  $219^\circ$  schmolzen und durch eine Stickstoffbestimmung (gefunden N 11.47 pCt., berechnet 11.03 pCt.) als



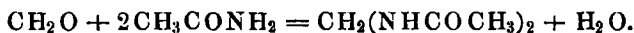
erkannt wurden. Die Reaction hatte sich demnach in der durch die Gleichung:



angedeuteten Weise vollzogen. Die verschiedenen Methoden, nach denen diese Verbindung bisher gewonnen wurde, sind im Eingange dieser Mittheilung angegeben. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Substanz durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure in Formaldehyd, Ammoniak und Benzoësäure gespalten.

Beide Verbindungen, das Methylendiacetamid und das Methylendibenzamid, entstehen noch auf einem anderen Wege. Eine Beobachtung von Nencki<sup>1)</sup>, welcher durch Condensation von Acetaldehyd und Benzamid unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Aethylidendibenzamid  $CH_3CH(NHCO C_6H_5)_2$  erhalten hatte, veranlasste mich, auch nach dieser Richtung hin einige Versuche anzustellen, welche von Erfolg begleitet waren.

Wenn man die wässrige Lösung des Formaldehyds mit einer wässrigen Lösung von Acetamid und einigen Tropfen Salzsäure vermischt und die Flüssigkeit wiederholt durchschüttelt, so ist schon nach mehreren Stunden die Bildung von Methylendiacetamid nachzuweisen. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



Dieselbe geht nicht quantitativ vor sich; selbst nach vierzehntägigem Stehen der Flüssigkeit waren noch Formaldehyd und Acetamid in derselben unverändert vorhanden. Gewöhnlich wurde so verfahren, dass man die Flüssigkeit nach dreitägiger Einwirkung auf dem Wasserbade eindampfte. Unter Entwicklung von Formaldehyd erhält man eine blendend weisse Krystallmasse, ein Gemenge von Acetamid und der neuen Verbindung; durch mehrmaliges Umkrystallisiren

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 159.

aus Alkohol gewinnt man das Methylendiacetamid im Zustande völliger Reinheit. Es wurde durch den Schmelzpunkt  $196^{\circ}$  sowie durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

Ber. für $C_5H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 21.53	21.61 pCt.

Benzamid wirkt in wässriger Lösung auf Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure nicht ein. Arbeitet man jedoch in alkoholischer Lösung, so gelingt es auch auf diesem Wege das Methylendibenzamid mit allen seinen Eigenschaften zu gewinnen.

#### 45. C. U. Eckart: Berichtigung.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In meiner Arbeit »Ueber deutsches und türkisches Rosenöl« (diese Berichte XXIV, 4209) ist durch ein Versehen für das Dipentendie ältere Formel aufgenommen worden, während dieser Körper nach den neuesten Untersuchungen von Wallach die traubensäureartige Verbindung von Rechts- und Linklimonen darstellt. Man hat daher anzunehmen, dass bei der Abspaltung von Wasser aus dem Rhodinol gleichzeitig beide active Modificationen des Limonens entstehen und sich dann zu dem racemischen Dipenten vereinigen.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Februar 1892, Abends  $7\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.