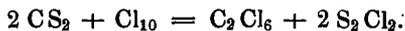


nachweisen lassen, doch ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme sehr gering.

Vielmehr ist anzunehmen, dass beim Chloriren ein kleiner Theil des Schwefelkohlenstoffs nach den Gleichungen verändert wird:



Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 578. Joh. Pinnow: Ueber Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 1. November.)

Durch Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan hat M. Uibrig<sup>1)</sup> *p*-Nitrodimethylanilin erhalten und in der Lösung neben unveränderter Base ein Mononitroproduct (Schmp. 87—88°), einen Nitronitrosokörper (Schmp. 58°) und einen Nitrosokörper nachgewiesen (Schmp. 102°). Das Auftreten des Nitrokörpers kann ich bestätigen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 68.23, H 7.03, N 14.05

Gef. » » 67.79, » 7.10, » 14.21.

Die Nitroverbindung konnte ich nicht isoliren; der Nitronitrosokörper (58°) ist hingegen, wie man beim langsamen Eintrocknen seiner alkoholischen Lösung erkennt, ein Gemenge von orangefarbenen lanzettenförmigen Blättchen und feinen rothen Nadeln, welch Letztere mit dem gleich zu beschreibenden Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan identisch sind.

Löst man das Mononitroproduct in Salzsäure von 20 pCt. und fügt auf 1 Mol. Base 3 Mol. Natriumnitrit hinzu, so fällt nach dem Abfiltriren und Ausäthern von Harzmassen durch Soda ein rother, schmieriger Körper aus, der in Berührung mit Alkohol fest wird und aus diesem, besser aus Eisessig, in feinen rothen Nadeln (Schmp. 123—24°) erhalten wird. Dieselben lösen sich in verdünnten Säuren farblos auf und werden bereits durch viel Wasser wieder abgeschieden. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, heissem Eisessig, mässig in kaltem Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ .

Procente: C 59.30, H 5.81, N 16.28

Gef. » » 58.82, » 5.99, » 16.60.

<sup>1)</sup> M. Uibrig, Inaug.-Diss. Berlin, Oct. 1892.

Nitrit und Salzsäure wirken auf den Dinitrokörper nicht mehr ein; man kann also zu seiner Darstellung 50 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan in 360 g Salzsäure von 20 pCt. lösen und innerhalb einiger Stunden unter 0° 85 g Natriumnitrit (käuf.) in 150 ccm Wasser zugeben. Nach einstündigem Stehen wird das *p*-Nitrodime-thylanilin nebst Schmieren abfiltrirt und der Dinitrokörper wie oben gewonnen. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuche gaben 8.3 g Base 2.9 g Dinitrokörper gleich 26 pCt. der Theorie.

Bei dem Versuche, diesen zum Tetramethyltetramidodiphenylmethan zu reduciren, traten noch nicht aufgeklärte Reactionen ein. Das ölige Reductionsproduct begann unter 55 mm Druck bei 260° zu destilliren, und unter gleichmässigem Steigen des Thermometers ging eine helle, zähe, nicht krystallisirbare Masse über. Das hieraus dargestellte Acetylderivat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 182—84° (uncorr.) constant schmolz, gab von den verlangten etwas abweichende Zahlen. Inzwischen habe ich dieselbe Eigenthümlichkeit am Dimethyl-*p*-toluidin, mit dem ich sämmtliche Versuche wiederholt habe, beobachtet und meine, bei dieser handlicheren Substanz den Grund der beschriebenen Erscheinung gefunden zu haben.

Brom bewirkt in Eisessiglösung nur Zerstörung und aus den Schmieren lässt sich unveränderter Dinitrokörper isoliren.

Ein anderes Dinitroproduct erhält man nach folgender Methode. Tetramethyldiamidodiphenylmethan (30 g) wird in conc. Schwefelsäure 250 g gelöst und Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. (23.6 g = 2 Mol.), die mit der gleichen Menge conc. Schwefelsäure vermischt ist, bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur eingetragen. Das Reactionsproduct wird in Eiswasser gegossen, der Nitrokörper mit wenig Soda gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt: Derbe, rothe Prismen vom Schmp. 191.5° (uncorr.) Ausbeute 34.9 g = 86 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan  $C_{17}H_{20}N_4O_4$

Procente: C 59.30, H 5.81, N 16.28

Gef. » » 59.69, » 5.96, » 16.59.

Die für die Analyse nöthige Substanz war durch fractionirte Krystallisation gereinigt worden, wobei durch Kohlenwasserstoffbestimmungen der einzelnen Fractionen ermittelt wurde, in welcher derselben sich der gewünschte Körper anreichere. Denn unzweifelhaft geht selbst bei niedrig gehaltener Temperatur die Nitrirung weiter, was für die Darstellung von Präparaten nicht von Belang ist, das Analysenresultat aber nicht unbeträchtlich beeinflusst. Die höher nitrirten Producte fanden sich in den leichter löslichen Antheilen. Der reine Körper ist leicht löslich in Chloroform, mässig in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig; er löst sich in ca. 30 Theilen heissen Eisessigs; aus seiner Lösung in Säuren wird er

leichter durch Wasser gefällt als sein Isomeres. Die Darstellung der Verbindung sowie seines Reductionsproductes findet im D. R.-P. 60505 Erwähnung; doch sind die Körper nicht isolirt worden. Diese Substanz wird zum Unterschiede vom erstbeschriebenen Dinitrokörper auch durch Nitrit und Salzsäure verändert; doch war aus den Schmierem kein krystallisirbares Product zu gewinnen.

Zinn und Salzsäure reduciren den Dinitrokörper, und nach Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff wird durch Alkali die Base niedergeschlagen; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Tetramethyltetramidodiphenylmethan in feinen, weissen, luftbeständigen Nadeln vom Schmp. 142<sup>o</sup> (unc.)

Analyse: Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>.

Procente: C 71.83, H 8.45, N 19.72.

Gef. » » 71.30, » 8.62, » 19.95.

Dasselbe ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; es giebt die Isonitritreaction. Mit salpetriger Säure oder Diazobenzolsulfosäure tritt Kirschrothfärbung ein.

Es müssen demnach die Amidogruppen sich in *m*-Stellung zu den Dimethylamingruppen befinden. Also nehmen in dem durch Nitrit und Salzsäure erhaltenen Dinitrokörper die Nitrogruppen die *o*-Stellung zu den Dimethylamingruppen ein. Dass die *p*-Stellung von der Methylengruppe besetzt ist, ist bereits von Hankart<sup>1)</sup> bewiesen durch die reichliche Chinonbildung, die Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Eisenchlorid giebt. Auch haftet an jedem Benzolkern nur eine Nitrogruppe; das geht aus der Indifferenz der Substanzen gegen alkoholisches Schwefelammon hervor. Ein Acetylderivat des Tetramidokörpers war weder mit Eisessig noch mit Essigsäureanhydrid zu erhalten; bei Versuchen zu seiner Darstellung trat Verharzung ein. Der mit Phenylsenfö in alkoholischer Lösung erhaltene schmierige Niederschlag wurde durch Aufkochen mit Methylalkohol körnig, liess sich aber aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren. Durch einstündiges Kochen mit Aethylalkohol trat Lösung ein unter theilweiser Abspaltung von Phenylsenfö.

Lässt man Salpetersäure bei Gegenwart von einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure einwirken, so erhält man neben Schmierem in schlechter Ausbeute vorwiegend das gleiche Dinitroproduct, das mit Nitrit und Salzsäure entsteht. Dass die Stellung der Nitrogruppen von der Menge der bei der Nitrirung verwendeten conc. Schwefelsäure abhängig ist, haben Noelting und Collin<sup>2)</sup> bereits am *p*-Toluidin beobachtet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 680.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 263.

Die Menge der conc. Schwefelsäure mässigt auch die Stärke der Reaction. So wird bei Anwesenheit von 10 Th. conc. Schwefelsäure auf 1 Th. Base und 4 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Base bei mittlerer Temperatur ein Tetranitroproduct gebildet, das durch fractionirte Krystallisation laut Analyse sich in Substanzen von gleichem Kohlenstoffgehalt aber um 30<sup>o</sup> differirenden Schmelzpunkten spalten lässt. Bei Gegenwart von 30 Th. conc. Schwefelsäure geht die Reaction auch bei 100<sup>o</sup> nicht wesentlich über die Einführung zweier Nitrogruppen hinaus, während andererseits selbst bei gewöhnlicher Temperatur, sofern die Menge conc. Schwefelsäure das sechsfache der Base nicht übersteigt, nach einigen Stunden die Masse verkohlt und unter heftiger Reaction und Gasentwicklung grösstentheils aus dem Gefässe geschleudert wird.

Die Einwirkung starker Salpetersäure in Eisessiglösung hat nach van Romburgh<sup>1)</sup> zu Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan geführt, während Tröger und M. Uibrig ein Hexanitrotetramethyldiamidodiphenylmethan erhalten haben wollen; van Rhomburgh stützt seine Behauptung auf die Abspaltung von Methylamin beim Kochen des Nitrokörpers mit Kali: Dass im Dimethylanilin bei der gleichen Reaction eine Methylgruppe durch eine Nitrogruppe ersetzt wird, hat derselbe synthetisch bewiesen<sup>2)</sup>. Doch weder auf die Tröger'sche noch die van Romburgh'sche Formel stimmende Werthe konnte ich bei meinen Analysen erhalten selbst nicht dann, als ich zur Vermeidung von Complicationen durch eine etwaige Verunreinigung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans den durch Nitrit und Salzsäure erhaltenen Mono- und Dinitrokörper verwendete. Meine Substanzen zeigten verschiedene Schmelzpunkte was an einer Zersetzung vor dem Schmelzen liegt.

Ferner wiesen die Körper mehr Kohlenstoff oder Stickstoff auf, als den vorgeschlagenen Formeln entsprach und das rührte von einem Minus im Sauerstoffgehalte her<sup>3)</sup>. Es gaben denn auch sämtliche Körper die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die untersuchten Körper sind alle Gemenge gewesen von Nitroamidokörpern und Nitrosaminen, auch Stellung und Zahl der in den Kern eingetretenen

1) Rec. trav. chim. 7, 266.

2) Rec. trav. chim. 2, 31; 8, 213, 273.

3) Es seien hier einige Analysen verschiedener Präparate mitgetheilt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}N_8O_{12}$  (Tröger, M. Uibrig)

Procente: C 38.93, H 3.06, N 21.57.

Ber. für  $C_{15}H_{12}N_8O_{12}$  (van Romburgh)

Proc.: C 36.29, H 2.42, N 22.58.

Gef. » » 36.72, 36.81, 38.90, 36.08, 36.23, H 2.56, 2.59, 2.82, 2.82, 2.57.

» » N 22.59, 23.32, 24.49, 24.57, 23.12.

Nitrogruppen variiren. Erwägt man ferner, dass durch Einwirkung salpetriger Säure, wie solche bei der Reaction auftritt, auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan *p*-Nitrodimethylanilin erhalten wird, so muss man auch auf dessen Reactionsproducte in dem Gemenge rechnen.

Wie leicht übrigens durch salpetrige Säure die Methylgruppe verdrängt wird, beobachtete ich, als zur Erzielung besserer Ausbeute an *m*-Dinitrokörper ( $\text{NO}_2, \text{CH}_2:1.3$ ) ich Nitrit und Salzsäure von 1.19 sp. G. auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan wirken liess. Dieses war aus reinem, von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Dimethylanilin dargestellt. Freilich trat fast gar kein *p*-Nitrodimethylanilin auf. Das an dessen Stelle abgesaugte gelbe Pulver erwies sich nach 8maligem Umkrystallisiren zunächst aus Aethyl- dann aus Methylalkohol als Dimethyldinitrosamidodiphenylmethan.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ .

Procente: C 63.38, H 5.63 N 19.72.

Gef. » » 62.80, » 5.84, » 19.89.

Erhalten wurden etwa 10 pCt. der angewandten Menge. Der Körper bildet feine, hell strohgelbe Nadeln (Schmp. 101.5°); dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, heissem Aethyl- und Methylalkohol, mässig löslich in Aether und kaltem Alkohol.

Salpetrige Säure, die für sich in Salpetersäure von 40 pCt. beständig ist, führt unter 0° in *p*-substituirte Dimethylaniline in *o*-Stellung zur Dimethylamingruppe die Nitrogruppe ein. So giebt *p*-Nitrodimethylanilin  $\alpha$ -Dinitrodimethylanilin vom Schmp. 86°. Beim Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan führte auch dieses Mittel nicht zu einer einheitlichen Substanz.

Endlich wurde das fein gepulverte Nitrirungsproduct mit Kalilauge von 30 pCt. (schwächere wirkte nicht gut ein) unter Vorschlagen von Salzsäure destillirt und das Destillat nach dem Einengen fractionirt mit Platinchlorid gefällt. Die einzelnen Fractionen, aus Wasser umkrystallisirt, gaben

43.83, 43.67 pCt. Pt (ber. für  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  43.9 pCt.)

und 41.83 pCt. Pt (ber. für  $(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  41.18 pCt. Pt.)

Erhalten wird demnach bei der Destillation auch Ammoniak neben Methylamin. Die Angabe van Romburgh's, betreffend die Eliminirung einer Methylgruppe, ist durch diesen Versuch bestätigt.

Formaldehyd und Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Das zur Untersuchung nöthige Material war mir gütigst von Hrn. Dr. E. ter Meer in Uerdingen zur Verfügung gestellt worden, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Da das Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit

Nitrit und Salzsäure auch Nitrosoprodukte gab — deren Auftreten nunmehr erklärt ist — und beim Zerreiben eine etwas teigige Beschaffenheit annahm, stellte ich mir ausserdem nach folgendem Verfahren Material her. 25 g Dimethylanilin, 10 g Formaldehydlösung von 40 pCt. und 80 g Eisessig werden zusammengegeben. Von selber tritt Erwärmung ein, die beim Arbeiten mit grösseren Mengen und geringerer Verdünnung mit Eisessig leicht über 90° steigen kann. Nach dem Erkalten wird die Essigsäure bis zum Beginn einer Ausscheidung mit Natron gesättigt und dann wird mit dem doppelten Volumen Wasser gefällt. Die nach einigen Stunden abgesaugte Masse wird beim Umkrystallisiren aus Alkohol vom Schmp. 90° erhalten. Aus dem Filtrat wird der Rest mit Soda gefällt; dieser bedarf einer zwei- bis dreimaligen Krystallisation zur völligen Reinheit. Ausbeute 21.3 g gleich 81 pCt. der Theorie.

Man darf die Temperatur nicht über 60° steigen lassen, da anderenfalls die Reaction weiter geht. Die Base fällt dann ölig aus und ist auch durch wiederholtes Lösen in heissem Alkohol und Ausfallenlassen beim Erkalten nicht zur Krystallisation zu bringen. Bei 260° unter 55 mm Druck begann die Masse zu destilliren, und ging unter allmählichem Steigen des Thermometers schnell krystallinisch erstarrendes Tetramethyldiamidodiphenylmethan über. Der Rückstand zersetzte sich.

Das Reactionsproduct zwischen Formaldehyd und Tetramethyldiamidodiphenylmethan stellt man zweckmässiger wie folgt dar. 10 g Dimethylanilin, 10 g Formaldehydlösung und 15 g Eisessig werden 4 Stunden im Sieden erhalten; dann wird mit Soda gefällt, ausgeäthert, der Aetherrückstand in heissem Amylalkohol gelöst, aus welchem er sich beim Erkalten harzig abscheidet. Zur Entfernung des Amylalkohols wird in wenig Aether gelöst, mit Alkohol gefällt und nach Wiederholung dieser Operation noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz unterscheidet sich vom Tetramethyldiamidodiphenylmethan durch ihre Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol und Essigäther. Zu trennen ist sie von jenem durch Krystallisation nicht, hindert vielmehr dasselbe am Krystallisiren. Nach der Analyse kommt ihr die Formel  $(C_{18}H_{22}N_2)_x$  zu.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}N_2$ .

Procente: C 81.20, H 8.27, N 10.53.

Gef. » » 80.67, » 8.70, » 10.72.

Gegen das Vorliegen eines Dihydranthracenderivates sprach die reichliche Chinonbildung durch Chromsäuregemisch. Ferner wirkte Phosgen, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan nicht ein.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{22}N_2$ .

Procente: N 19.72.

Gef. » » 19.89.

Eine Veränderung des Condensationsproductes durch nascirenden Wasserstoff war nicht nachzuweisen. Brom ruft in Eisessiglösung rosenrothe Färbung hervor, wohl zu unterscheiden von der gelbrothen des Broms. Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird durch Brom blau gefärbt<sup>1)</sup>. Doch war gemäss der reichlichen Bildung von Bromwasserstoff Substitution erfolgt.

Also auch mit asymmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthylen war der Körper nicht identisch. Die Natur der wahrscheinlich nicht einheitlichen Substanz ist bei ihrer Unfähigkeit, selber zu krystallisiren oder krystallisirte Producte zu geben, nicht zu ermitteln.

Benzaldehyd, in analoger Weise mit der Base combinirt, wirkt trotz mannigfacher Abänderung des Verfahrens nicht ein; Benzalchlorid reagirt bei 175—180° unter Schmierbildung, selbst beim Arbeiten in Chloroformlösung im Rohr.

#### Diazobenzolsulfosäure und Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Anfangs vermuthete ich in der Verunreinigung der Base ein Isomeres derart, dass die *p*-Verbindung mit Di-*o*- und auch *o-p*-Product gemengt sei. Der Umstand, dass der Körper bereits mit Eisenchlorid reichliche Chinonbildung giebt (siehe oben), lässt eine solche Auffassung immerhin zu.

Zur Trennung wurde mit Diazobenzolsulfosäure die Farbstoffdarstellung in üblicher Weise ausgeführt, nur dass vor dem Umkrystallisiren des Farbstoffes aus Wasser die Base mit Aether extrahirt wurde. Bei der Spaltung des Farbstoffes mit Zinn und Salzsäure resultirte neben Sulfanilsäure das *p*-Amidodimethylanilin (Sdp. 253° unc.); dieses gab die Methylenblaureaction und ging durch Eisessig in sein bekanntes Acetylderivat (Schmp. 130°) über.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O.

	Procente: C 67.42,	H 7.87.
Gef.	» » 67.57, 67.46,	» 8.03.

Das Tetramethyldiamidodiphenylmethan hat bei diesem Versuche eine Spaltung erlitten ganz ähnlich derjenigen, die salpetrige Säure bewirkt unter Bildung von *p*-Nitrodimethylanilin. Doch fällt die Farbstoffmenge grösser aus, wenn man die Lösung der Base zur Diazobenzolsulfosäure giebt als umgekehrt. Beim Destilliren des *p*-Amidodimethylanilins blieb in dem Fractionirkolben nur ein geringer Rückstand. Da der Versuch mit 50 g Base unternommen war, so muss dieselbe aus fast reinem Di-*p*-Product bestehen.

M. Uibrig, Inaug.-Diss. Berlin, Oct. 1892.