

Analyse: Ber. für $C_5H_8Br_2O_2$.

Procente: Br 61.99.

Gef. » » 62.21.

Einwirkung von Bromwasserstoff. Dibromvaleriansäure, $C_5H_8Br_2O_2$.
Die Säure wurde in der Kälte mit etwa der 8—10fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure zusammengebracht; es trat unter Erwärmung rasch Lösung ein, nach einiger Zeit begann Ausscheidung des Additionsproductes, dessen Menge durch Zusatz von etwas kaltem Wasser noch vermehrt werden konnte. Es wurde dann abfiltrirt, scharf ausgepresst und wiederholt aus leichtflüchtigem Petroleumäther umkrystallisirt.

Die Säure krystallisirt in grossen, glänzenden, farblosen Prismen, welche, nach ihren Auslöschungsrichtungen zu urtheilen, dem rhombischen System angehören dürften. Der Schmelzpunkt liegt bei 51—52°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Petroleumäther, leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_5H_8Br_2O_2$.

Procente: Br 61.51.

Gef. » » 61.71.

342. George F. Jaubert: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Paraditolylamins.

(Eingeg. am 17. Juli.)

Ein Orthonitroderivat des Paraditolylamins ist vor einigen Jahren von Lellmann¹⁾ durch Nitriren des Benzoylparaditolylamins in essigsaurer Lösung und darauffolgende Verseifung des entstandenen Benzoyl-*o*-nitro-*p*-ditolylamins dargestellt worden. — Durch Reduction erhielt Lellmann das entsprechende Orthoamidoderivat²⁾. —

Gelegentlich einer Arbeit über Safranfarbstoffe³⁾ stellte ich das Metanitro- bzw. Metamidoparaditolyamin dar. — Heute komme ich auf diese Verbindungen zurück und werde in dieser Mittheilung die genannten Substanzen etwas eingehender beschreiben.

Die Nitriren des Paraditolylamins habe ich in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung ausgeführt, wobei man verschiedene Resultate erhält.

Durch directes Nitriren des Paraditolylamins in schwefelsaurer Lösung entsteht, zwar in sehr schlechter Ausbeute und mit viel unverändertem Paraditolyamin gemischt, ein Metanitroparaditolyamin.

¹⁾ Diese Berichte 15, 831,

²⁾ Lellmann, diese Berichte 15, 831.

³⁾ Diese Berichte 28, 270.

Trotz meiner Bemühungen ist es mir nicht gelungen, das Nitroproduct in analysenreiner Form zu erhalten. Da aber für meinen Zweck nur das Amidoderivat von Interesse war, so habe ich das rohe Nitroproduct der Reduction unterworfen und zum Amidoderivate direct verarbeitet. Das rohe Reductionsproduct besteht aus viel unverändertem *p*-Ditolylamin und wenig *m*-Amidoparaditolylamin. Die Trennung der beiden Körper geschah durch Krystallisiren aus Ligroïn. Da in diesem Lösungsmittel das Metamidoparaditolylamin verhältnissmässig viel weniger löslich ist wie das Paraditolylamin, so wird durch wiederholtes Krystallisiren eine vollständige Trennung ermöglicht.

Das Metamidoparaditolylamin ist vor kurzer Zeit im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld auf anderem Wege dargestellt worden, nämlich durch Erhitzen unter Druck eines Gemisches von salzsaurem Metatoluyldiamin und Paratoluidin. Diese Reaction ist eine sehr allgemeine, denn durch Ersetzen des Paratoluidins durch Anilin oder andere aromatische Amine erhält man eine ganze Reihe von Metamidodiphenylaminderivaten¹⁾.

Durch Nitriren des *p*-Ditolylamins in eisessigsaurer Lösung entsteht ein schön krystallisirtes, in Alkohol wenig lösliches Trinitroproduct. Ich möchte noch an dieser Stelle der Direction der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld, welche die Liebenswürdigkeit hatte, mir ein *m*-Amido-*p*-ditolylaminmuster zur Verfügung zu stellen, meinen besten Dank aussprechen.

Darstellung des Metamidoparaditolylamins.

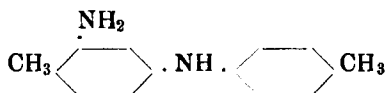
100 Theile durch directes Destilliren und Krystallisiren aus Ligroïn gereinigtes *p*-Ditolylamin werden durch langes Rühren in 1000 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst. Da das Lösen aber langsam erfolgt, so kann man das Ditolylamin in wenig Eisessig in der Hitze lösen und nach dem Erkalten die ausgeschiedene, fein vertheilte Krystallmasse in die concentrirte Schwefelsäure eintragen. Das Lösen erfolgt in diesem Falle sehr leicht. Die grüne fluorescirende schwefelsaure Lösung wird mit einer Kältemischung auf -10° abgekühlt

¹⁾ Beim Phenyliren oder Alkyliren des Metaphenylendiamins erhält man nur symmetrisch disubstituirte Producte. Beim Phenyliren des Metatoluyldiamins dagegen (Bayer's Patent) oder beim Alkyliren derselben Base erhält man, wie ich mich überzeugt habe, fast ausschliesslich monosubstituirte Producte. Die Methylgruppe in Ortho-Stellung zur Amidogruppe des Metatoluyldiamins, $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NH}_2 - 1:2:4 -$, scheint diese Amidogruppe gegen die Einführung von Radicalen zu schützen, denn die erhaltenen Producte besitzen alle folgende Formel: $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NHR} - 1:2:4 -$. — Ich bin mit der Akylirung anderer Toluyldiamine beschäftigt und beabsichtige die Wirkung der Methylgruppen beim Alkyliren von aromatischen Diaminen zu studiren.

und unter Rühren mit einer kalten Mischung von 38 Theilen (theoretische Menge) concentrirter Salpetersäure (50° Bé.) und 78 Theilen concentrirter Schwefelsäure langsam versetzt. Während der Nitrirung darf die Temperatur — 5° nicht überschreiten. Ist die ganze Nitrirungssäure zugegeben, so wird noch eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur gerührt und dann auf Eis gegossen. Dabei scheidet sich das Nitroproduct harzig ab, wird aber bald fester. Man wäscht und presst ab.

Das rohe Nitroproduct wird mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Eisessig reducirt, am besten verfährt man wie folgt: Das rohe Nitroproduct wird in Eisessig in der Hitze gelöst und dann soviel Zinkstaub zugegeben, bis die zuerst braungelbe Lösung in Violetroth übergeht. Dann wird alkalisch gemacht und ausgeäthert, die ätherischen Auszüge werden mit Natronhydrat oder geglühter Potasche getrocknet und destillirt. Im Destillirkolben hinterbleibt ein braunes Oel, welches im Leuchtgas- oder Kohlensäurestrom destillirt wird; das Destillat, welches aus *p*-Ditolyamin und *m*-Amido-*p*-ditolyamin besteht, erstarrt sofort in der Vorlage im krystallinischen Zustande. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Ligroïn wird eine Trennung der beiden Körper bewirkt. Das Amidoprodukt krystallisirt aus, während das unveränderte Amin in der Mutterlauge zurückbleibt.

Das Metamidoparaditolyamin krystallisirt aus Ligroïn in wohl ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 71° (corrig.) — Bayer's Product schmilzt bei 69—70°¹⁾. — Die neue Base ist ungefärbt, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn, sehr löslich in Benzol, Alkohol oder Aether. Sie lässt sich diazotiren, und die Diazoverbindung mit R-Salz combinirt giebt einen rothen Farbstoff. Das Metamidoparaditolyamin besitzt folgende Constitution:



Analyse: Ber. für C₁₄H₁₆N₂

Procente: N 13.21.

Gef. » » 13.30, 13.41.

Das *m*-Amido-*p*-ditolyamin wird jetzt technisch nach dem Verfahren des Bayer'schen Patents dargestellt, diese Base besitzt ein gewisses Interesse, da sie durch Condensiren mit Chinondichlorimid ein Isomeres des Safranins T liefert²⁾.

Wird das Paraditolyamin in essigsaurer Lösung nitriert, so entsteht, wie gesagt, ein Trinitroproduct (vergleiche Lellmann, diese Berichte 15, 831). 50 g Paraditolyamin werden in 300 ccm Eisessig in

¹⁾ Französisches Patent No. 240571.

²⁾ George F. Jaubert, diese Berichte 28, 272.

der Hitze gelöst, nach dem Erkalten dieser Lösung wird langsam ein Gemisch von 200 ccm Eisessig und 100 g Salpetersäure ($d = 1.53$, 50° Bé) zugegeben. Ist die ganze Nitrierungssäure eingetragen, so lässt man 24 Stunden stehen und saugt dann die nach dieser Zeit abgeschiedenen Krystalle ab, man wäscht mit Eisessig und Alkohol. So werden 46 g eines schon sehr reinen, schön krystallisirten Products erhalten. Die Mutterlaugen werden mit Wasser gefällt.

Das Trinitroparaditolyamin krystallisirt aus Chloroform in wohl ausgebildeten Prismen, welche bei 268° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, etwas mehr in Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N(NO_2)_3$.

Procente: N 17.95.

Gef. » » 18.32, 18.50.

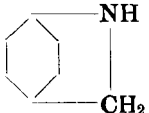
Roma, Istituto Chimico della R. Università. Juli 1895.

343. Edmund Thiele und Hugo Weil: Ueber »Benzyl- imid«.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Durch Reduction von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhielten Lellmann und Stickel zwei Basen, die sie als *o*- und *p*-Benzylidenimid bezeichnen und für welche

letzteres sie damals die Formel  aufstellten.

Wir sind schon seit einiger Zeit mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt und erlauben uns, im Hinblick auf die Publication von O. Dimroth und J. Thiele²⁾ unsere Resultate vorzulegen.

Nach Lellmann und Stickel erfolgt die Ausscheidung des Zinndoppelsalzes der Base bei Reduction mit der 4fachen berechneten Menge Zinnchlorür, doch konnten wir unter diesen Bedingungen das Zinndoppelsalz nicht erhalten. Die Reaction verlief dagegen in der dort beschriebenen Weise bei Anwendung der theoretischen Menge Zinnchlorür. Zur Entfernung des Zinns verwenden Lellmann und Stickel Mehrfach-Schwefelammonium. Da aber der so ausgefällte Körper niemals schwefelfrei war, isolirten wir die Base durch Ueber-

¹⁾ Diese Berichte 19, 1611.

²⁾ Diese Berichte 28, 914.