

546. Joh. Pinnow und M. Wegner: Ueber Derivate des Tetramethyl-*m*-phenylendiamins.

[Mittheilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. December.)

In der Voraussetzung, völlig alkylierte Polyamide des Benzols möchten sich durch Beständigkeit gegen Luft und Licht vor den nicht alkylierten Producten auszeichnen, wofür auch das von St. v. Niementowski<sup>1)</sup> beobachtete Verhalten des *o*-Tetramethyltoluylendiamins sprach, sollte zunächst das  $\alpha$ -Hexamethyltriamidobenzol untersucht werden. Geeignet für seine Darstellung schien das von O. N. Witt<sup>2)</sup> beschriebene Nitrosotetramethyl-*m*-phenylendiamin, für welches die Constitution (N. N. NO 1.3.4), wengleich selbstverständlich, eines directen Beweises bisher entbehrte. Dieser ist nunmehr zugleich in den folgenden Zeilen erbracht worden, indem das entsprechende Amidotetramethylphenylendiamin sowohl wie das seiner Constitution nach bekannte  $\alpha$ -Diamidodimethylanilin in das Jodmethylat des Hexamethyltriamidobenzols übergeführt und die Körper identificirt wurden. Der Versuch, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°  $\alpha$ -Triamidobenzol zu erhalten, misslang, da als einziges krystallisirtes Product bei dieser Operation Salmiak erhalten, mithin wenigstens eine Amidogruppe abgespalten wurde<sup>3)</sup>.

Bezüglich der Darstellung des *m*-Dinitrobenzols und des Phenylendiamins, die nach den in S. Levy's Anleitung zur Darstellung organischer Präparate gegebenen Vorschriften nicht glücken wollte, sei auf die Dissertation des Einen (W.) von uns verwiesen.

Zur Gewinnung des Tetramethyl-*m*-phenylendiamins erhitzen Wurster und Morley<sup>4)</sup> Phenylendiamin (10 g) mit Salzsäure (16 g) und Methylalkohol (20 g) acht Stunden auf 180—190°. P. van Romburgh<sup>5)</sup> verwendet einen Ueberschuss von Methylalkohol, behandelt die mit Alkali aus dem Methylierungsgemisch abgeschiedene Base mit Essigsäureanhydrid und fractionirt. Die nach dieser Methode erhaltenen Ausbeuten befriedigten uns nicht. Wir zogen es vor, durch zweimalige Behandlung des Phenylendiamins mit Bromwasserstoff und Methylalkohol eine möglichst vollständige Methylierung zu erzielen und aus den Halogenalkyladditionsproducten des Tetramethylphenylendiamins das Halogenalkyl durch Erhitzen mit Ammoniak abzuspalten. Trockne Destillation oder Erhitzen mit Kali ist nicht anzurathen; es tritt Zersetzung ein. Ueberführung in die entsprechenden Ammonium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 877.

<sup>3)</sup> Vergl. J. Meyer, diese Berichte 30, 2568.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 1814.

<sup>5)</sup> Rec. d. trav. chim. 7, 1.

basen durch Silberoxyd und Abspaltung von Alkohol durch Erhitzen mit Wasser<sup>1)</sup> lässt Oxydation befürchten.

30 g *m*-Phenylendiaminbromhydrat wurden mit 31 ccm Methylalkohol 6—10 Stunden auf 140—145° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres und Entweichen des Brommethyls wurde mit 12.5 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gewicht und 15.5 ccm Methylalkohol nochmals 10 Stunden auf die gleiche Temperatur erhitzt. Ein Abdestilliren des bei der ersten Operation sich bildenden Wassers, das anfangs ausgeführt wurde, erwies sich im Verlaufe der Arbeit als überflüssig. Nach neuem Oeffnen des Rohres und Entweichen des Brommethyls wird die Masse fünf Stunden bei 180° mit 33 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht behandelt. Der Röhreninhalt bildet zwei Schichten, eine dunkelbraune obere, aus fast reinem Tetramethylphenylendiamin bestehend, und eine hellbraune wässrige Lösung von Ammoniak, Bromammonium und deren Methylierungsproducten<sup>2)</sup>. Die Masse wird mit Aether durchgeschüttelt, um dem Wasser den Rest des Tetramethylphenylendiamins zu entziehen und die mit Kali getrocknete ätherische Lösung destillirt. Bei 266.7° (corr.) und 761 mm Barometerstand geht reines Tetramethyl-*m*-phenylendiamin über. Ausbeute bis 96 pCt. der Theorie. Wurster und Morley geben den Siedepunkt zu 265° (corr.), P. van Romburgh zu 266—267° bei 748 mm Barometerstand an. Die Base ist wasserhell, färbt sich erst bei längerem Stehen, zeigt sich also wesentlich beständiger, als das nicht methylierte Product. Ihr spec. Gewicht beträgt bei 15.8° 0.9849, bei 17.2° 0.9826, bei 29.8° 0.9661, bei 44° 0.9624. P. van Romburgh giebt 0.92 bei 15° an. Platinchlorid giebt eine gelbe Krystallausscheidung, oxydirt aber zugleich. Kaliumwismuthjodid giebt eine zinnberrothe Fällung, Eisenchlorid färbt allmählich tief purpurroth; ob letztere Erscheinung von einer geringen Beimischung an *o*-Körper herrührt, bleibt unentschieden.

#### Amido-tetramethyl-*m*-phenylendiamin.

50 g des nach O. N. Witt's Vorschrift dargestellten Nitrosotetramethylphenylendiamin-chlorhydrates werden in ein Gemisch von 196 g Zinnchlorür und 110 g Salzsäure von 1.15 spec. Gewicht in kleinen Portionen eingetragen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Zinndoppelsalz des Reductionsproductes aus. Das Tetramethyltriamidobenzol wird in der für *α*-Diamidodimethylanilin angegebener Weise<sup>3)</sup> isolirt und, da Kali auf die Base einwirkt, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet; nach dem Abziehen des Aethers wird die Base in vacuo destillirt. Sie geht wasserklar über

<sup>1)</sup> Städels und Bauer, diese Berichte 19, 1940.

<sup>2)</sup> Es entsteht bei der Reaction vornehmlich Methylamin, neben geringen Mengen Dimethyl- und Trimethyl-Amin.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1053.

bei 45 mm Barometerstand und 180.5°, 47 mm und 182°, 86 mm und 198.5°, 112 mm und 209.4°; destillirt wurde über freier Flamme, sodass eine theilweise Ueberhitzung der Dämpfe nicht ausgeschlossen erscheint. Die Base färbt sich allmählich dunkler bis schwarz und muss daher möglichst schnell verarbeitet werden. Sie erstarrte nicht bei -18°, ätzt stark die Haut, reducirt Platinchlorid, giebt mit Quecksilberchlorid keine Fällung. Ihr spec. Gewicht bezogen auf Wasser von 4° ist bei 22° 1.0203. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 54.5 pCt. der Theorie, berechnet auf Tetramethylphenylendiamin.

$C_{16}H_{17}N_3$ . Ber. C 67.04, H 9.5, N 23.46.  
Gef. » 66.61, 67.68, » 9.63, 9.56, » 23.62.

Das Chlorhydrat wurde erhalten durch Lösen von 5 g Base in 9 g Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht, Eindampfen zur Syrupconsistenz, Fälln mit absolutem Alkohol und Waschen mit solchem event. unter Anreiben. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab. Das Salz bildet ein Krystallpulver, das sich an feuchter Luft bald blau bis schwarz färbt, sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löst. Schmp. 164° (uncorr.). Zur Analyse wurde es mit Soda geglüht, da selbst bei nicht unbedeutenden Mengen Salpetersäure die Base aus Silbernitrat metallisches Silber abscheidet.

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$ . Ber. HCl 28.97. Gef. 28.91.

Die Base bindet also ebenso wie das nicht methylyrte Product<sup>1)</sup> nur 2 Mol. Salzsäure.

Das Bromhydrat, aus Base (2 g) und Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gewicht beim Abkühlen und Agitiren erhalten, wird in gleicher Weise gereinigt. Es schmilzt bei 179° (uncorr.) und schäumt, wie das Chlorhydrat, bei weiterem Erhitzen auf.

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HBr$ . Ber. HBr 47.51. Gef. 47.45.

Das Jodhydrat fällt sofort beim Mischen von 8.6 g Jodwasserstoffsäure von 52 pCt. und 2 g Base aus; es wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, in Wasser wieder gelöst und mit Alkohol gefällt. Schwach gelbliche, sechseckige Prismen, die nach vorheriger, theilweiser Zersetzung bei 175° (uncorr.) schmelzen; leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HJ$ . Ber. HJ 58.85. Gef. 59.25 (nach Carius).

Das Sulfat, aus Base und Schwefelsäure in ätherischer Lösung dargestellt, zerfliesst an der Luft und wird im Exsiccator nicht wieder fest. Das Zinnchlorürdoppelsalz, bei der Reduction erhalten, bildet stark glänzende, monokline Krystalle, die in heissem, salzsäurehaltigem Wasser mässig und unzersetzt löslich sind, mit viel Wasser aber dissociiren. Schmp. 171° (uncorr.).

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HCl, 2SnCl_2$ . Ber. Cl 33.71, Sn 37.46.  
Gef. » 34.07, 34.11, » 37.50, 37.67.

<sup>1)</sup> Hinsberg, diese Berichte 19, 1253.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, besteht aus kleinen, hochgelben, federförmig oder strahlig vereinigten Prismen, die bei 169° (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen, nachdem bereits vorher die Zersetzung begonnen. Es ist leicht löslich in Benzol, weniger in heissem Wasser und Methylalkohol, mässig in warmem Aether, Aethyl- und Amylalkohol.

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ . Ber. C 41.46, H 3.60.  
Gef. » 41.73, » 4.19.

#### Acetylamido-tetramethylphenylendiamin.

2.5 g Tetramethyltriamidobenzol wurden mit 10 g Eisessig 10 Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Abblasen der Essigsäure mit Wasserdampf wurde das Acetylproduct mit Soda und Kochsalz gefällt, abgesaugt, scharf abgepresst, nochmals in Wasser gelöst und ausgesalzen, endlich mit Benzol angerieben, nach Zugabe des gleichen Volumens Ligroïn abgesaugt und aus Ligroïn umkrystallisirt: Glashelle, stark glänzende, tafelförmige Krystalle, die bei 85° schmelzen, in allen organischen Solventien, ausgenommen Ligroïn, sich leicht, in warmem Ligroïn mässig, in kaltem schwer lösen. Die kalt gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen.

$C_{12}H_{19}N_3O$ . Ber. N 19.01.  
Gef. » 19.24.

#### Benzoylamido-tetramethylphenylendiamin-pikrat.

Benzoylchlorid (1.4 g) und Tetramethyltriamidobenzol (1.8 g) reagiren selbst in ätherischer Lösung äusserst heftig aufeinander; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit trockenem, feinpulvertem Kaliumcarbonat (1.8 g) noch 1 Stunde im Sieden erhalten; dann wurde zur Zerstörung des unveränderten Benzoylchlorids mit Wasser geschüttelt. Das beim Verjagen des Aethers hinterbleibende Oel erstarrte auch nicht nach der Destillation in vacuo, weshalb seine ätherische Lösung mit Pikrinsäure gefällt und das Pikrat zur Reinigung aus alkoholischer Lösung mit Aether niedergeschlagen wurde: Hellgelbes Krystallpulver, aus kurzen, vierkantigen, vielfach kreuzweise durchwachsenen Prismen bestehend; Schmp. 128° (uncorr.). Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Methylalkohol, mässig in warmem Benzol, Aethylalkohol und Wasser, schwer in den letzten kalten Solventien, Amylalkohol, Aether, Ligroïn, Schwefel- und Tetrachlor-Kohlenstoff.

$C_{17}H_{21}N_3O \cdot C_6H_5N_3O_7$ . Ber. C 53.93, H 4.69, N 16.41.  
Gef. » 53.77, 53.78, » 4.94, 4.87, » 16.31.

### Tetramethyldiamidophenylharnstoff

erhält man aus Tetramethyltriamidobenzol (2 g), Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht (2.2 g) und Kaliumcyanat (0.9 g) beim allmählichen Erwärmen im Wasserbade und durch Umkrystallisiren der Ausscheidung aus Benzol in geringer Ausbeute. Bei Anwendung einer grösseren Menge Kaliumcyanat, um sämtliche Salzsäure zu binden, ist die Ausbeute schlechter und das Product unreiner. Am besten eignet sich zur Darstellung das frisch bereitete Sulfat. Das Tetramethyldiamidophenylcarbamid bildet mikroskopisch kleine Nadeln, die in heissem Aceton, Benzol, Chloroform leicht, in warmem Aether, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Benzol schwer löslich, unlöslich in Ligroin sind. Schmp. 173° (uncorr.).

$C_{11}H_{18}N_4O$ . Ber. N 25.22. Gef. N 25.39.

### asym.-Tetramethyldiamidocarbanilid

wird aus Base (1 g) und Phenylcyanat (0.7 g) in ätherischer Lösung erhalten und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 175° (uncorr.), bildet glänzende, vierkantige Prismen, die in allen organischen Solventien, ausgenommen Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Aether leicht löslich sind. Ausbeute 1.2 g.

$C_{17}H_{22}N_4O$ . Ber. C 68.46, H 7.38.

Gef. » 68.30, » 7.64.

### asym.-Tetramethyldiamidosulfocarbanilid

krystallisirt aus der alkoholischen Lösung (10 ccm) von Base (0.7 g) und Phenylsenföl (0.6 g) nach längerem Stehen aus; auch ein- bis zwei-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mag von Nutzen sein; wird aus Petroläther (ca. 0.6 L) in kleinen derben Krystallen erhalten vom Schmp. 143° (uncorr.), die sich leicht in Schwefelkohlenstoff und warmem Chloroform, mässig in Aethylalkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin, warmem Aceton und Methylalkohol, nicht in Aether lösen.

$C_{17}H_{22}N_4S$ . Ber. S 10.19, N 17.83.

Gef. » 10.16, » 18.17.

### Tetramethyldiamidophenylurethan-pikrat.

Tetramethyltriamidobenzol (1 g) und Chlorkohlensäuremethylester (0.6 g) geben bei Gegenwart von trockenem Natriumcarbonat (1 g) in ätherischer Lösung kein krystallisirtes Urethan, weshalb dessen Pikrat dargestellt und aus Alkohol-Aether fractionirt umkrystallisirt wurde: Schwere, hellgelbe Blättchen, die bei 167° (uncorr.) schmelzen, sich leicht in Aceton und warmem Methylalkohol, mässig in warmem Benzol, Aethylalkohol und Chloroform, schwer in den letzten kalten Solventien und Aether lösen.

$C_{12}H_{19}N_3O_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ . Ber. 41.44, H 3.60, N 18.13.

Gef. 41.51, 41.53, » 3.78, 3.97, » 17.90.

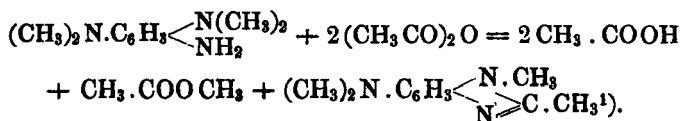
## Tetramethyldiamidobenzolsulfanilid.

1 g Base wird in ätherischer Lösung mit Benzolsulfochlorid (1 g) und trockner, zerriebener Soda (1 g) eine Stunde im Sieden erhalten; es wird noch warm filtrirt, mit Aether nachgewaschen, das Filtrat mit Sodalösung geschüttelt, von Schmier abgegossen und auf ein geringes Volumen eingeengt. Nach kurzem Stehen in einer Kältemischung scheiden sich Krystalle aus, die scharf abgepresst, einmal aus Aether, dann aus Ligroïn umkrystallisirt werden: Vierkantige, zu Tafeln vereinigte Prismen vom Schmp. 84°, die sich leicht, zumal in der Wärme, in fast allen organischen Solventien lösen. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Die Ausbeute war gering.

$C_{15}H_{21}N_3SO_2$ . Ber. N 13.08, S 9.97.

Gef. » 13.37, » 9.92.

Amidotetramethylphenyldiamin und Essigsäureanhydrid sollten gemäss der wahrscheinlichen Constitution des Ersteren nach folgender Gleichung reagiren:



Durch einen Versuch mit  $\alpha$ -Diacetyldiamidodimethylanilin wurde zunächst festgestellt, dass bei 155–160° kein Acetylkörper, sondern nur Condensationsproduct entsteht, die Reaction zur Charakterisirung von *o*-Diaminen sich also durchaus auch dann eignet, wenn die eine Amidogruppe völlig alkyliert ist. 3 g Diacetyldiamidodimethylanilin gaben, 4 Stunden im Rohr mit 5 ccm Essigsäureanhydrid auf 157–159° erhitzt, 2.25 g rohes Acetylamidodimethylbenzimidazol = 89 pCt. der Theorie, aus denen nach der Behandlung mit Alkohol-Aether und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle 1.5 g resultirten. Als nunmehr 2 g Tetramethyldiamidobenzol und 10 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden im Rohr auf 150–160° erhitzt wurden, schmolz die aus der Reaktionsmasse mit Ammoniak und Kochsalz abgeschiedene Base nach wiederholtem, fractionirtem Umkrystallisiren aus Ligroïn unter vorherigem Sintern bei 86–87°, war mit dessen Dämpfen, auch beim Erwärmen für sich auf dem Wasserbade, ja bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; ihre Menge reichte zur Analyse nicht aus. Doch scheint die gewünschte Condensation eingetreten zu sein; denn beim Kochen mit Salzsäure wurde kein oxydables Product gewonnen; beim Erwärmen machte sich der süßliche Geruch der Benzimidazole bemerkbar; auch gab die Substanz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 605.

den dieser Körperklasse eigenthümlichen Niederschlag mit Quecksilberchlorid. Endlich wirkte salpetrige Säure auf das mit Salzsäure gekochte Product unter Bildung eines rothen, in Säuren löslichen Oeles ein, das nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaction gab, vermuthlich eines Nitrokörpers.

Auf Dimethylanilin wirkt selbst bei 250° Essigsäureanhydrid nicht ein, wenn man von den geringen Mengen Tetramethyldiamidodiphenylmethan absehen will, dessen Entstehung aus diesen Körpern bei Luftzutritt Reverdin und de la Harpe<sup>1)</sup> beobachtet haben.

Tetramethyl-*m*-phenyldiamin-azo-benzolsulfosäure, in bekannter Weise dargestellt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bildet eine braunrothe, krümelige Masse, die bei 189° (uncorr.) schmilzt, in den gewöhnlichen organischen Solventien, ausgenommen Aceton, nicht löslich ist, von Mineralsäuren und Alkalien mit rother Farbe aufgenommen wird und bei der Spaltung durch Reduction das oben beschriebene Tetramethyltriamidobenzol liefert.

$C_{16}H_{20}N_4SO_3$ . Ber. S 9.22. Gef. S 9.10.

Das aus der Farbsäure erhaltene Tetramethyltriamidobenzol destillirt bei 195° (uncorr.) und 80 mm bzw. 197.8° (uncorr.) und 84 mm Barometerstand, giebt ein Pikrat vom Schmp. 165° (uncorr.), [Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}N_8 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$  Procente. C 41.46, H 3.6. Gef. C 41.74, H 4.08], ein Zinndoppelsalz vom Schmp. 171° (uncorr.), [Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}N_8 \cdot 2 HCl \cdot 2 SnCl_2$ . Procente Sn 37.46, Cl 33.71; Gef. Sn 37.71 Cl 33.60], und ein asym. Tetramethyldiamidocarbanilid vom Schmp. 174° (uncorr.), [Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{22}N_4O$ . Procente N 18.79; Gef. 18.95, 18.86].

#### Methylierung des $\alpha$ -Diamidodimethylanilins und des Tetramethyltriamidobenzols.

Zur Charakterisirung des  $\alpha$ -Diamidodimethylanilins seien einige Siedepunkte und die Beschreibung einiger seiner Salze gegeben. Es geht über bei 188° (corr.) und 35 mm Barometerstand, 195.5° und 40 mm, 199° und 45 mm, 207.1° und 60 mm, 218.9° und 90 mm. Das Chlorhydrat wurde aus Base und Salzsäure von 1.18 spec. Gewicht unter starker Kühlung und Zusatz von absolutem Alkohol in kleinen Kryställchen vom Schmp. 225° (uncorr.) erhalten, die sich an der Luft leicht bräunen, durch Alkohol jedoch von den Oxydationsproducten befreit werden können.

$C_8H_{13}N_3 \cdot 2 HCl$ . Ber. HCl 32.59. Gef. 32.62.

Das Bromhydrat. durch Zusammengeben von Base und Bromwasserstoffsäure von 48 pCt., Kühlen, Agitiren, Absaugen und Decken

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 7, 211.

mit Alkohol gewonnen, ist haltbarer an trockner Luft; es schmilzt bei  $207^{\circ}$  (uncorr.) unter Aufschäumen. Licht scheint Zersetzung zu bewirken.

$C_8H_{13}N_3 \cdot 2 HBr$ . Ber. HBr. 51.59. Gef. 51.52.

Das Jodhydrat, in gleicher Weise dargestellt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet seidenglänzende Blätter, die bei  $190^{\circ}$  (uncorr.) nach vorher beginnender Zersetzung unter Aufschäumen schmelzen und  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallalkohol enthalten.

$C_8H_{13}N_3 \cdot 2 HJ + \frac{1}{2} C_2H_6O$ .

Ber. HJ 59.54,  $C_2H_6O$  5.35.

Gef. » 59.74, » 5.24.

$C_8H_{13}N_3 \cdot 2 HJ$ . Ber. HJ 62.90. Gef. HJ 62.37.

30 g Diamidodimethylanilinbromhydrat wurden mit 18 g Methylalkohol fünf Stunden auf  $130-140^{\circ}$  erhitzt, nach dem Oeffnen des Rohres und Entweichen des Brommethyls wurde bei  $0^{\circ}$  gesättigte Bromwasserstoffsäure (2 g) und Methylalkohol (7 g) nachgefüllt und die Masse ca. 10 Stunden auf  $130-140^{\circ}$  erhitzt. Endlich wird zur Abspaltung von Brommethyl der Rohrinhalt vier Stunden mit Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht bei  $190-195^{\circ}$  behandelt<sup>1)</sup>. Durch Ausäthern des Rohrinhaltes, Trocknen der Lösung mit Kaliumcarbonat und Destillation des Aetherrückstandes in vacuo wird das  $\alpha$ -Hexamethyltriamidobenzol in einer Ausbeute von nicht über 15 pCt. der Theorie erhalten. Bei den geringen zur Verfügung stehenden Mengen war eine exacte Bestimmung des Siedepunktes nicht zu erwarten. Beobachtet wurde  $184^{\circ}$  (corr.) bei 40 mm und  $210^{\circ}$  bei 136 mm Barometerstand. Die anfangs wasserhelle Base oxydirt sich bald.

$C_{12}H_{21}N_3$ . Ber. C 69.56, H 10.15, N 20.29.

Gef. » 69.00, 69.23, » 10.51, 10.08, » 19.76, 19.79.

Krystallisirende Salze oder Doppelsalze waren nicht darzustellen; zum Vergleiche musste also das Jodmethyladditionsproduct dienen. Das Hexamethyltriamidobenzol wurde 7 Stunden in methylalkoholischer oder Benzollösung mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl anf  $100^{\circ}$  erhitzt. Durch Aether wurde die Ausscheidung vervollständigt, von neuem die Substanz in Methylalkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht, mit Aether gefällt und noch einige Male aus Methylalkohol-Aether umkrystallisirt. Der Körper bildet flimmernde

<sup>1)</sup> Während eine Methylierung bei unnöthig hoher Temperatur die Reinheit des Productes beeinträchtigt, darf die Abspaltung nicht unter  $190^{\circ}$  vorgenommen werden, soll sie anders vollständig sein. Auch so hält es schwer, ein völlig bromfreies Product zu gewinnen, und zeigten die ersten Jodmethylate, die mit solcher, noch bromhaltiger Substanz gewonnen waren, einen höheren Schmelzpunkt, als die reinen Producte. Denn auch durch Destillation in vacuo ist das Brommethyl nicht völlig abzuspalten.



Nadeln, die bei 160° sich zusammenzuziehen beginnen und bei 164° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Wasser und Eisessig sind dieselben leicht löslich, unlöslich in den übrigen organischen Solventien.

In der eben beschriebenen Weise wurde auch das Amidotetramethylphenylendiamin in das Hexamethyltriimidobenzol übergeführt. Die Ausbeute betrug bis 16.5 pCt. der Theorie. Die Base destillierte bei 204° (corr.) und 98 mm Druck. Das aus derselben gewonnene Jodmethyladditionsproduct schmolz bei 164.5° (uncorr.), nachdem bei 150° die Contraction begonnen, und bildete beiderseits lang zugespitzte, dreikantige Nadeln, die auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen völlig dem erstbeschriebenen entsprachen.

Beim Trocknen bei 100° verlor der aus  $\alpha$ -Diamidodimethylanilin dargestellte Körper 14.15 pCt. an Gewicht und das rückständige Product zeigte einen Jodgehalt von 49.65 pCt. (I). Das exsiccator-trockne Product enthielt Procente J 53.8 (II), 54.6 (III), 54.37 (IV) und Procente N 6.42 (V). Das aus dem Tetramethyltriimidobenzol dargestellte Jodmethylat gab (exsiccator-trocken):

Procente J 54.55 (VI), C 29.57, H 5.81. (VII).

Endlich wurde eine Probe von Letzterem bis zu einem Gewichtsverlust von 8.7 pCt. bei 100° getrocknet, der Jodgehalt wurde nunmehr zu 59.56 pCt. (VIII) gefunden.

Aus Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeitsverhältnissen und den Jodbestimmungen geht die Identität beider Körper hervor; dem Amidotetramethylphenylendiamin kommt also die von vornherein für wahrscheinlich gehaltene Formel  $N.N.NH_2$  1.3.4 zu.

Aus der Analyse I im Vergleich zu den übrigen Jodbestimmungen ergibt sich, dass der bei 100° erlittene Gewichtsverlust nicht allein auf Kosten etwaigen Krystallalkohols zu setzen ist, sondern auch Jodmethyl entweicht. Andererseits steigt der Jodgehalt zunächst an, wie die Analyse VIII beweist, was nur auf einen Gehalt an Krystallalkohol zurückzuführen ist, da ja wasserfreier Methylalkohol als Krystallisationsmittel angewandt wurde. Weil ferner die Formel  $C_6H_3N_3(CH_3)_6 \cdot 3 CH_3J$  60.19 pCt. Jod verlangt, nach Analyse VIII 59.56 pCt. J gefunden wurden und Jod und Stickstoff nach Analyse II bis VI im Verhältnisse 1:1.07 vorkommen, so muss ein methylalkoholhaltiges Trijodmethylat vorliegen. Ein solches verlangt beim Vorhandensein von 1 Molekül Methylalkohol 56.9 pCt. Jod

2 Molekülen	»	54.66	»	»
3	»	52.26	»	»

Gefunden wurden im Mittel . . . . . 54.33 » »

Als Formel ist demnach aufzustellen  $C_6H_3N_3(CH_3)_6 \cdot 3CH_3J + 2CH_3.OH$ , woraus sich nachstehende Zusammensetzung berechnet, welche Zahlen mit den gefundenen genügend übereinstimmen:

Procente C 29.27, H 5.45, N 6.03, J 54.66.

Auch der bei vorsichtigem Trocknen ermittelte Krystallalkoholgehalt (8.7 pCt.) bestätigt obige Formel, die 9.3 pCt. verlangt.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Trijodmethylat ein Molekül Jodmethyl abspaltet, verweist auf die Analogie dieses Körpers mit den Salzen der Triamine, welche nur zwei Moleküle Halogenwasserstoff enthalten.

### Dinitrotetramethylphenylendiamin.

Endlich galt es zu prüfen, ob die zur Dinitrirung des Dimethylanilins angewandte Methode<sup>1)</sup> sich auch beim Tetramethylphenylendiamin bewähren würde.

2 g Tetramethyl-*m*-phenylendiamin wurden in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser gelöst und bei  $-5^{\circ}$  mit einem Gemenge von 16 ccm Wasser und 16 ccm Salpetersäure von 1.38 spec. Gewicht versetzt. Bei  $+15^{\circ}$  schied sich ein Oel aus, das durch Abkühlen mit einer Kältemischung und Agitiren zum Erstarren gebracht wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol oder mässig verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Es waren 2 Nitrogruppen eingetreten.

$C_{10}H_{14}N_4O_4$ . Ber. C 47.24, H 5.51, N 22.05.  
Gef. » 47.50, 47.07, » 5.73, 5.45, » 22.52, 22.23.

### 547. Joh. Pinnow: Die Reduction des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins.

(Eingegangen am 20. December.)

Das *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin<sup>2)</sup>, erhalten aus Dimethyl-*p*-toluidin und salpetriger Säure, liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure neben Dimethyltoluylendiamin einen chlorhaltigen Körper, wie solche des Oefteren in ähnlichen Fällen beob-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1053.

<sup>2)</sup> Das *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin habe ich jetzt auch in festem Zustande gewonnen; es schmilzt — nach wiederholtem Umkrystallisiren aus sehr wenig Methylalkohol unter Zuhülfenahme einer Kältemischung — bei  $24.5-25^{\circ}$ . Seit es einmal krystallisirt erhalten ist, scheidet es sich selbst ohne Impfen oder starke Kühlung aus dem in üblicher Weise isolirten Oele in grossen sechsseitigen Säulen aus.