

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 Methode¹⁾ 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° 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*-toluidin²⁾, 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-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1053.

²⁾ 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.

achtet sind¹⁾, und eine feste, hochsiedende Base, die seiner Zeit auf Grund der Analyse des Pikrates ihres geringeren Wasserstoffgehaltes wegen für ein Tolidinderivat angesehen wurde. Den chlorhaltigen Körper zu isoliren gelang nicht. Auch als die Fractionen, welche denselben in grösserer Menge enthalten mussten, mit Essigsäureanhydrid (2 ccm auf 1 g Base) 2 Stunden auf 145–155° im geschlossenen Rohre erhitzt wurden, wobei in bekannter Weise²⁾ unter Abspaltung von Methyl als Methylacetat Trimethylchlor- bzw. Trimethyl-benzimidazol entstand, liess sich das Erstere nicht in reinem Zustande abscheiden; wie Prüfungen mit der Beilsteinischen Reaction auf Halogen zeigten, wird es beim Umkrystallisiren aus Aether oder Ligroin in den Mutterlaugen angereichert.

Die Natur des zweiten Körpers aufzuklären glückte erst, als die für seine Entstehung günstigen Bedingungen ermittelt waren, nämlich Reduction mit Zinn und Salzsäure bei höherer Temperatur; natürlich muss zur Vermeidung zu heftiger Reaction verdünnte Salzsäure angewandt werden. So gaben 30.4 g Nitrodimethyltoluidin, mit 55 g zerriebenem Zinn und 175 ccm off. Salzsäure, die mit 197 ccm Wasser verdünnt war, bei etwa 90° reducirt, 8.2 g bis 240° siedender Base (hauptsächlich Dimethyltoluylendiamin); von 240–255° gingen 4.5 g über (ein Gemenge des normalen und des chlorhaltigen Productes) und über 255° 7.7 g, die alsbald grössten Theils erstarrten³⁾. Die letzte Fraction wurde in 23 ccm off. Salzsäure gelöst, mit 23 g Quecksilberchlorid (in 150 ccm Wasser) versetzt und das Doppelsalz erst aus salzsäurehaltigem Alkohol (75 ccm Alkohol, 3.5 ccm off. HCl, Ausbeute 12.6 g Salz), dann zweimal aus der sechsfachen Menge 10-proc. Salzsäure unkrystallisirt: Nadeln, vom Schmp. 206–207° (uncorr.) Die hieraus abgeschiedene Base krystallisirt aus Aether in Nadeln bzw. dünnen Prismen vom Schmp. 94.5–95.5° und Sdp. 301° (uncorr. bei 780 mm Barometerstand.

Die Analyse verweist auf die Formel $C_9H_{10}N_2$.

Ber. C 73.97, H 6.85, N 19.18.

Gef. » 74.19, » 7.09, » 19.28.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig:

Ber. 146. Gef. 132.

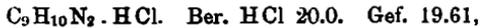
¹⁾ Eingehende Angaben machen Gabriel und Stelzner, diese Berichte 29, 306.

²⁾ Diese Berichte 27, 605.

³⁾ Werder 60 g Nitrodimethyltoluidin mit 110 g Zinn und 250 ccm Salzsäure von 32 pCt. bei mittlerer Temperatur reducirt, so erhält man 25.4 g bis 240°, 9.8 g bis 250°, 2.1 g bis 265° und 2.5 g über 265° siedender Base. Die dritte Fraction verschwand bei weiterer Trennung fast vollständig.

Die Base ist in allen organischen Solventien, ausgenommen Ligroin und kalten Aether, spielend löslich; beim Erwärmen verbreitet sie einen süßlichen Geruch.

Das Chlorhydrat, aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure mit Aceton gefällt, bildet Nadeln, die exsiccator-trocken bei 110° theilweise schmelzen, wieder erstarren und bei 214—215° (uncorr.) nochmals schmelzen. Sie lösen sich äusserst leicht in concentrirter Salzsäure und enthalten, wie das erste Schmelzen und Wiedererstarren vermuthen liess, Krystallwasser.



Auch die früher¹⁾ angegebene Analyse des Pikrates stimmt besser auf die neue Formel (Ber. für $C_9H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Procente C 48.0, H 3.47. Gef. 48.05, H 3.89). Dieses Pikrat krystallisirt in winzigen Nadeln, die bisweilen zu Blättchen aneinander gelagert sind, was die frühere irrthümliche Auffassung bezüglich der Krystallform verursachte.

Salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid sind auf den Körper ohne Einfluss, woraus auf die Abwesenheit einer primären oder secundären Amidogruppe zu schliessen ist; die mit diesen Agentien behandelte Base lieferte Quecksilberdoppelsalze, welche schon nach der ersten Umkrystallisation den vorgeschriebenen Schmelzpunkt zeigten.

Für die Aufstellung der Constitutionsformel ist ausser der zuletzt erwähnten Beobachtung und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials von Wichtigkeit die Bindung nur eines Moleküls Salzsäure, was auf eine engere Verknüpfung beider Stickstoffatome hinweist; denn das Dimethyltoluylendiaminchlorhydrat enthält zwei Moleküle Salzsäure. Die Formulirung der Substanz als *n, m*-Dimethylbenzimidazol wird allen Anforderungen gerecht, stimmt zumal auch überein mit dem süßlichen Geruch des Körpers und seiner Fähigkeit, ein in kalter Salzsäure schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz zu bilden.

Endlich kann man die gleiche Substanz aus *m*-Amidomethyltoluidin und Ameisensäure erhalten. Zur Darstellung des Gattermann'schen Nitromethyltoluidins²⁾ wurden 40 g Nitrodimethyltoluidin in 120 ccm Eisessig gelöst und unter zeitweiliger Kühlung mit Wasser, sodass die Temperatur sich zwischen 17 und 32° hielt, mit 16 g Chromsäure (in 24 ccm Wasser) versetzt; darauf wird mit Wasser gefällt, abgesaugt, gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt:

¹⁾ Diese Berichte 28, 3044.

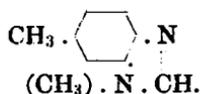
²⁾ Diese Berichte 18, 1487.

Ausbeute 19 g; dieselbe wird durch höhere Temperatur und Anwendung einer grösseren Menge Chromsäure beeinträchtigt. Das hieraus gewonnene Methyltoluylendiamin (Sdp. 260° [uncorr.] bei 752 mm Barometerstand) wurde durch Krystallisation seines Chlorhydrates gereinigt. 6 g Methyltoluylendiamin wurden mit 20 g Ameisensäure 10 Stunden im Sieden erhalten. Soda scheidet ein Oel ab, das in Aether aufgenommen wird und nach flüchtigem Trocknen des Aethers mit Chlorcalcium und Eindampfen der Lösung zum Theil erstarrt. Diese feste Masse, aus Aether umkrystallisirt, schmolz bei 94.5—95.5° und stimmte in Zusammensetzung, Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen mit dem oben beschriebenen Dimethylbenzimidazol überein.

$C_9H_{10}N_2$. Ber. C 73.97, H 6.85. Gef. C 74.03, H 7.11.

Die ölige Masse, wahrscheinlich Formylmethyltoluylendiamin enthaltend, erstarrt nach dem Aufkochen unter Wasserabgabe gleichfalls. Sie gleicht in ihren Eigenschaften wie in denen ihres Pikrates und Quecksilberdoppelsalzes dem Dimethylbenzimidazol völlig.

Ein Methylmethenyltoluylenamidin ist von O. Fischer¹⁾ durch Methyliren des Methenyltoluylenamidins und von demselben in Gemeinschaft mit Wreszinski²⁾ aus *o*-Toluylendiaminchlorhydrat und Formaldehyd erhalten worden. Da es aber ein bei 278—280° siedendes Oel bildet und sein Chlorhydrat aus concentrirter Salzsäure sich umkrystallisiren lässt, möchte es das Isomere vorstellen:



Auch bei der Reduction des *o*-Nitrodimethylanilins, des *m*-Nitromethyltoluidins, des Nitromethylxylidins (CH_3 , CH_3 , N, NO_2 1.3. 4.5.) und des Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethans vom Schmp. 123° bin ich Körpern von den Eigenschaften des Benzimidazols begegnet. Ob die Reaction einheitlicher sich gestalten und zumal auf Dinitrokörper ausdehnen lässt, müssten weitere Versuche ergeben.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte 22, 644.

²⁾ Diese Berichte 25, 2711.