

268. Franz Sachs und Paul Steinert: Zur Kenntniss des  
*p*-Dimethylamino-benzaldehydes. II.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. April 1904.)

Im Folgenden geben wir die Resultate wieder, die wir bei der Fortsetzung unserer Arbeiten über den Dimethylaminobenzaldehyd erhielten. Während wir in der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> sagen konnten, dass der Dimethylaminobenzaldehyd wissenschaftlich nur wenig bearbeitet werde, gilt dies heute nicht mehr. Durch die von Ehrlich aufgefundene Dimethylaminobenzaldehydreaction des Harnes und andere Untersuchungen ist der Aldehyd so begehrt, dass er auch bereits in der Kahlbaum'schen Preisliste aufgeführt wird. Man braucht indessen für Versuche in grösserem Maassstabe sich nicht des theuren Kahlbaum'schen Präparates zu bedienen, sondern kann das technische Präparat benutzen, da, wie wir fanden, sich der Dimethylaminobenzaldehyd im Vacuum sehr gut destilliren lässt, und zwar bei 17 mm Druck und einer Temperatur von 176—177°, während bei Destillationsversuchen unter gewöhnlichem Druck Zersetzung in Dimethylanilin und Formaldehyd eintritt. Man erhält auf diesem Wege ein schneeweisses, sofort erstarrendes Product, das nicht weiter umkrystallisirt zu werden braucht.

Unsere heutigen Versuche lassen sich in drei Abschnitte zerlegen:

- I. Reaction zwischen Dimethylaminobenzaldehyd und Ammoniak, sowie Zerfall des Reactionsproductes in der Wärme.
- II. Darstellung des Dimethylaminobenzonitrils aus dem Aldehyd.
- III. Additions- und Condensations-Reactionen des Aldehydes.

**I. Verhalten des Dimethylamino-benzaldehydes.**

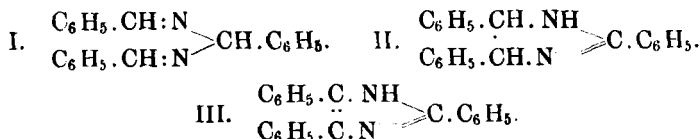
Während aus Aldehyden der aliphatischen Reihe bei der Behandlung mit Ammoniak unter einfacher Addition die Aldehydammoniakverbindungen  $R \cdot CH(OH) \cdot NH_2$  entstehen, bilden sich bekanntlich aus aromatischen Aldehyden sauerstofffreie Producte, so z. B. aus Benzaldehyd das Hydrobenzamid, indem drei Moleküle Aldehyd mit zwei Molekülen Ammoniak unter Austritt von drei Molekülen Wasser zusammentreten:



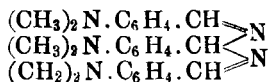
Das Hydrobenzamid (I) ist bereits in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts aufgefunden worden und ist dadurch sehr merk-

<sup>1)</sup> Franz Sachs und Willy Lewin, diese Berichte 35, 3569 [1903].

würdig, dass es sich durch Erwärmen in eine isomere Verbindung, das Amarion (II), und dieses weiter in das Lophion (III) überführen lässt.



Wir hofften, aus dem Dimethylaminobenzaldehyd zu analogen Verbindungen zu kommen. In der That erhielten wir durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aldehyd in guter Ausbeute einen Körper, welcher sich durch Zusammensetzung und Reactionen als das Hexamethyltriaminoderivat des Hydrobenzamidcs erwies. Diese Verbindung besitzt eine sehr merkwürdige Eigenschaft. Sie löst sich, obwohl sie selbst farblos ist, mit ausserordentlich intensiver, grüner Farbe in Eisessig und in Essigsäureanhydrid auf. Diese Farbe nimmt beim Erwärmen noch zu und geht in blaugrün über, um aber beim Kochen unter Zerfall des Productes in Aldehyd und Ammoniumsals zu verschwinden. Dieser auffallenden Farbenerscheinung liegt wahrscheinlich ein Bindungswechsel zu Grunde, da bei einer Substanz von der Configuration des Hexamethyltriamidohydrobenzamidcs

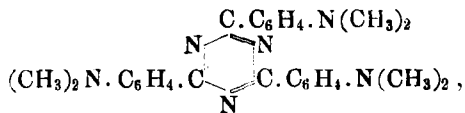


garkeine Veranlassung zu Färbung vorhanden ist, wie ja auch die Farblosigkeit der Base beweist. Mit Mineralsäuren erhält man unter Wasserausschluss ebenfalls gefärbte, orange-gelbe Salze, die aber durch Feuchtigkeit sofort unter Spaltung zerstört werden und lange nicht so intensiv gefärbt sind. Vergleichen lässt sich diese Farbenerscheinung nur mit der beim Michler'schen Hydrol (Tetramethyldiaminobenzhydrol) auftretenden. Auch diese Verbindung löst sich in Essigsäure mit tiefblauer Farbe auf. Wie hier, wird wohl auch bei unserer Verbindung chinoide Bindung der Grund der Färbung sein.

Ganz anders wie das Hydrobenzamid verhält sich unsere Verbindung auch bei höherer Temperatur. Es erfolgt zwar ebenfalls eine Umwandlung, und zwar am besten bei 150—160°, die sich dadurch kundgibt, dass die bei 193° schmelzende Substanz bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur (150—160°) zusammensintert und schliesslich schmilzt. Aus der Schmelze scheiden sich bei fortwährendem Erhitzen alsdann gut ausgebildete Krystalle ab, welche erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen; die Hauptmenge der Substanz bildet indessen zunächst eine amorphe, gelbe Masse, die beim Erkalten glasig

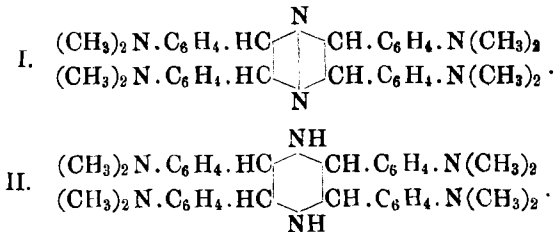
erstarrt. Durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Aceton lassen sich die beiden entstandenen Körper gut von einander trennen, und durch geeignete Operationen kann auch der zweite in analysirbare Form übergeführt werden. Schon die Analyse zeigt, dass nicht, wie beim Hydrobenzamid, Umlagerung in eine isomere Form oder bei der höheren Temperatur in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Lophinverbindung eingetreten ist. Die Daten, welche aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung für die beiden Substanzen abgeleitet wurden, ergeben vielmehr für die Substanz A die Formel  $C_{27}H_{30}N_6$  und für die Substanz B die Formel  $C_{36}H_{44}N_6$ , während das angewandte Hydrobenzamidderivat die Zusammensetzung  $C_{27}H_{33}N_5$  hat.

Bei der Deutung dieser Formeln dürfen wir wohl die Annahme machen, dass das Kohlenstoffgerüst des Dimethylaminobenzaldehyds,  $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , erhalten geblieben ist, sodass man die Formel A in  $(C_9H_{10}N)_3N_3$  und B in  $(C_9H_{10}N)_4N_2H_4$  auflösen kann. Substanz A wäre danach ein polymeres Dimethylaminobenzonitril,  $(C_9H_{10}N_2)_3$ , oder ein Derivat des Kyaphenins. In der That stimmen seine Eigenschaften, hoher Schmelzpunkt, Unlöslichkeit, Beständigkeit gegen äussere Eingriffe, sehr gut mit den von einer solchen Substanz verlangten überein, sodass wir Substanz A als Hexamethyltriaminokyaphenin



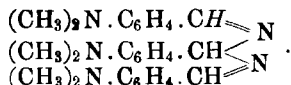
auffassen.

Substanz B besitzt mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel I (s. u.), wenn auch die um zwei Wasserstoffatome reichere (durch Analyse natürlich nicht beweisbare) Formel II nicht ganz ausgeschlossen ist. Die Formel eines Pyrazins I stimmt indessen mit den Eigenschaften der Substanz besser überein als die eines Piperazins II, so vor allem ihre Färbung und die leichte Addition eines Moleküls Brom, welches ebenso leicht wieder abgespalten werden kann.



Die Entstehung dieser beiden Producte aus dem Hydrobenzamidderivat ist ohne Schwierigkeiten abzuleiten. Wenn wir die Formel

dieser Verbindung betrachten, so sehen wir, dass sich durch Zusammen-  
tritt von drei der oberhalb der Punktirungslinie befindlichen Resten  
nach Abstossung des cursiv gedruckten H-Atoms der Kyapheninab-  
kömmling bildet, während der untere Rest sich verdoppelt und sich  
entweder direct zum Pyrazinring zusammenfügt oder unter Aufnahme  
des freiwerdenden Wasserstoffes ein Piperazinderivat bildet:



Dafür, dass diese Annahme richtig ist, spricht auch das Mengen-  
verhältniss, in welchem die beiden Verbindungen stehen. Wir erhielten  
aus 20 g Substanz 4 g Verbindung A und 13 g Verbindung B, während  
bei einer nach der Gleichung



verlaufenden Spaltung, für A 6.8 g, für B 13.1 g verlangt wird, wo-  
bei A theilweise durch den freiwerdenden Wasserstoff in andere Pro-  
ducte (z. B.  $\text{NH}_3$ ) verwandelt zu werden scheint.

#### Hexamethyltriamino-hydrobenzamid.

Man löst 15 g Dimethylaminobenzaldehyd unter geringer Erwär-  
mung in 140 g gewöhnlichem Alkohol und filtrirt von Verunreinigungen  
ab, sodass beim Abkühlen keine Abscheidung erfolgt. Zu dieser Lö-  
sung giebt man sodann 60 ccm 18.5-procentiges alkoholisches Ammoniak  
und lässt bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen. Die  
Krystallisation der neuen Base beginnt unter diesen Umständen nach  
 $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden. Es scheidet sich ein weisser Körper ab, und zwar  
in schiefen Prismen krystallisirt. Er ist löslich in Chloroform, wenig  
in Alkohol, unlöslich in Aether und Petroläther. Zur Reinigung löst  
man ihn in wenig Chloroform und fällt unter Kühlung mit Aether.  
Der Schmelzpunkt liegt bei  $193^\circ$ . Die Ausbeute beträgt 75 pCt. des  
angewandten Aldehydes.

0.1415 g Sbst.: 0.3923 g  $\text{CO}_2$ , 0.0986 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1300 g Sbst.: 18.8 ccm  
N ( $20^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_5$ . Ber. C 75.88, H 7.73, N 16.45.  
Gef. » 75.72, » 7.82, » 16.62.

Molekulargewichtsbestimmung im Riiber'schen Apparat, Lösungsmittel  
Benzol.

Siedepunktserhöhung von 0.9860 g Sbst. in 26.52 g Benzol:  $0.26^\circ$ .  
Ber. M 427. Gef. M 385.

Die Base löst sich mit tiefdunkelgrüner Farbe in Eisessig  
und Essigsäureanhydrid, die bei schwachem Erwärmen in blaugrün  
übergeht. Nach längerem Stehen scheidet sich auf Wasserzusatz aus

beiden Lösungen der Aldehyd ab. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Verbindung gelblich.

Aus der Lösung in Chloroform wird durch gasförmige Salzsäure ein gelbes salzsaures Salz gefällt, das der Zusammensetzung  $C_{27}H_{33}N_5 \cdot 3HCl$  entspricht. Schmp. 264—265°.

0.3018 g Sbst.: 0.2393 g AgCl.

Ber. Cl 20.40. Gef. Cl 20.20.

Mit Pikrinsäure erhält man dagegen nur ein Salz, das aus gleichen Molekülen Base und Säure besteht und sich beim Versetzen der Chloroformlösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure bildet.

0.1800 g Sbst.: 27.4 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{27}H_{33}N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Ber. N 17.55. Gef. N 17.72.

Eigenthümlich sind die Erscheinungen, die man beim Erhitzen des Pikrates beobachten kann. Bei 160—170° tritt eine grüne Färbung ein, die bei stärkerem Erhitzen immer dunkler wird, ohne dass die Substanz schmilzt; dies tritt vielmehr erst bei 213° ein.

Das Oxalat konnte nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden, da es sich nicht umkrystallisiren liess. Es schmilzt etwa bei 140—145°; im Moment der Fällung ist es grasgrün, beim Filtriren wird es röthlichgelb, nach zweistündigem Stehen an der Luft hellgelb.

#### Einwirkung von Wärme auf das Hexamethyltriamino- hydrobenzamid.

20 g der völlig trocknen Base wurden in ein Rohr eingefüllt, welches nun zugeschmolzen und senkrecht hängend (am besten im Mantel des Victor Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsapparates) auf 150—160° (Cumolbad) sechs Stunden erhitzt wurde. Die Substanz sintert nach kurzer Zeit stark zusammen, ohne zu schmelzen. Später verflüssigt sie sich, indem sich gleichzeitig ein neuer fester Körper krystallisirt zu Boden setzt. Die über diesem befindliche Flüssigkeit ist braun gefärbt. Nach dem Erkalten war Druck in der Bombe vorhanden, von abgespaltenem Ammoniak herrührend, jedoch nicht so stark, dass je beim Erhitzen eine Explosion stattgefunden hätte. Da die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt war, wurde das Rohr zertrümmert und die Scherben mit Aceton extrahirt. Hierbei löst sich die krystallisirte Substanz A nicht, während die glasartige Masse sich glatt in kaltem Aceton auflöst. (Die ursprüngliche Base ist in kaltem und heissem Aceton fast unlöslich, von ihr war jedoch nichts mehr vorhanden).

Die Ausbeute an Körper A betrug annähernd 4 g. Die Krystallform dieser Verbindung ist sehr complicirter Natur. Die Krystalle sind sehr flächenreich und gehören scheinbar dem trimetrischen System an; die Grundform sind schiefe Rhomben. Die Substanz A lässt sich aus Xylol gut umkrystallisiren; sie ist darin in der Hitze zwar schwer löslich, in der Kälte aber fast unlöslich (Löslichkeit beim

Siedepunkt des Xylols 1:130). Noch vortheilhafter reinigt man die Verbindung in der Art, dass man sie in heissem Nitrobenzol löst, mit Alkohol oder Aether fällt und mit Alkohol gut auswäscht. In reinem Zustand ist die Substanz eigelb, schmilzt bei  $357^{\circ}$  (corr.) und löst sich in Eisessig schwer mit goldgelber Farbe, die auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet, aber beim Erhitzen wiederkehrt. Lösung in concentrirter Schwefelsäure farblos.

0.1435 g Sbst.: 0.3877 g  $\text{CO}_2$ , 0.0878 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1571 g Sbst.: 260 ccm N ( $18^{\circ}$ , 768 mm).

$(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2)_x$ . Ber. C 73.98, H 6.85, N 19.17.

Gef. • 73.70, » 6.86, » 19.33.

Nach der Molekulargewichtsbestimmung (ausgeführt durch Schmelzpunktserniedrigung in Naphtalin, 0.1355 g Sbst. in 16.3 g:  $0.159^{\circ}$  und  $0.2755$  g in 16.3 g:  $0.290^{\circ}$   $M_x$  369 und 402) ist diese Formel zu verdreifachen (438). Die Substanz A ist demnach, wie in der Eileitung auseinandergesetzt wurde, als Hexamethyltriaminokyaphenin aufzufassen.

#### Die in Aceton lösliche Substanz B.

Nach  $1\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen hatte sich aus der Acetonlösung eine geringe Menge eines gelben Körpers abgeschieden, von dem abfiltrirt wurde. Als darauf die Lösung mit Aether versetzt wurde, schied sich ebenfalls in sehr geringer Quantität eine bei  $140^{\circ}$  schmelzende Substanz ab, die nicht weiter untersucht wurde. In das Filtrat hiervon wurde gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis die tiefroth gefärbte Lösung entfärbt war. Es fiel ein gelber Körper aus, der an der Luft Wasser anzog und sich dabei tiefroth färbte. Infolgedessen wurde der Niederschlag nicht abfiltrirt, sondern die darüberstehende Flüssigkeit abgossen. Das zurückbleibende salzsaure Salz wurde in Wasser gelöst und mit verdünntem Ammoniak zersetzt. Hierbei schied sich die neue Base als gelber voluminöser Niederschlag ab. Nach dem Abfiltriren wurde die Substanz auf  $100^{\circ}$  erhitzt, wobei sie zusammenschmolz. Da die Verbindung sich durch Umkrystallisiren nicht reinigen liess, wurde sie mehrfach in Alkohol gelöst und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgefällt. So gereinigt, schmilzt sie bei  $95^{\circ}$ .

0.1605 g Sbst.: 0.4472 g  $\text{CO}_2$ , 0.1179 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1560 g Sbst.: 20.3 ccm N ( $23^{\circ}$ , 764 mm). — 0.1483 g Sbst.: 0.4187 g  $\text{CO}_2$ , 0.1044 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1506 g Sbst.: 19.4 ccm N ( $18^{\circ}$ , 764 mm). — 0.1514 g Sbst.: 0.4240 g  $\text{CO}_2$ , 0.1063 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1090 g Sbst.: 14.4 ccm N ( $20^{\circ}$ , 761 mm).

Die Molekulargewichtsbestimmung (Gefrierpunktserniedrigung von Naphtalin) ergab: 0.1470 g Sbst. in 12.64 g:  $0.161^{\circ}$  und 0.1345 g, in 14.8 g:  $0.125^{\circ}$  Erniedrigung.

$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_6$ . Ber. C 76.87, H 8.38, N 14.75.

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_6$ .

Ber. C 77.14, H 7.86, N 15.00.

Gef. » 76.00, 76.75, 76.40, » 8.23, 7.90, 7.87, » 14.75, 14.97, 15.21.

Mol.-Gew. Ber. 560 (562). Gef. 498, 502.

Wie eingangs auseinandergesetzt wurde, ist die Substanz entweder Octomethyltetraamino-tetraphenyl-Pyrazin oder -Piperazin.

#### Bromderivat der Substanz B.

Ueber eine kalte alkoholische Lösung der Substanz B werden solange Bromdämpfe geleitet, bis die Flüssigkeit eine tiefviolette Farbe angenommen hat. Man setzt nun das gleiche Volumen Wasser hinzu und einige Tropfen Ammoniak, bis Entfärbung eingetreten ist. Der abgeschiedene dunkelrothe Körper liess sich ebenfalls nicht umkrystallisiren und wurde durch mehrmaliges Lösen in verdünnter kalter Salzsäure und vorsichtige Neutralisation durch Ammoniak gereinigt. Schmp. 95°.

0.1775 g Sbst.: 0.3887 g CO<sub>2</sub>, 0.1015 g H<sub>2</sub>O. — 0.1601 g Sbst.: 0.0823 g AgBr. — 0.1155 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 59.96, H 6.15, N 11.70, Br 22.19.  
Gef. » 59.72, » 6.40, » 11.88, » 21.88.

Der Analyse zufolge sind also 2 Atome Brom auf 1 Molekül der Substanz aufgenommen. Die Verbindung ist demnach als Octomethyltetraamino-tetraphenyl-dibrompiperazin zu bezeichnen, wenn man annimmt, dass sie durch Addition an das Pyrazin oder durch Substitution des Piperazins entstanden ist. Das Brom ist in ihr nur locker gebunden; schon durch Kochen mit Alkohol lässt es sich abspalten; man hat deshalb bei der Darstellung die Lösung kühl zu halten.

Die Verbindung ist in saurer alkoholischer Lösung sehr intensiv roth, etwa von der Farbe concentrirter Permanganat-Lösungen; sie wird aber durch Basen ganz entfärbt. Da alkalische Lösungen durch alle Säuren, anorganische, wie organische, sofort wieder geröthet werden, selbst durch fröie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, so ist die Substanz gut als Indicator verwendbar.

#### II. Ueber das *p*-Dimethylamino-benzonitril.

Das Nitril der *p*-Dimethylaminobenzoësäure wurde bisher nur auf umständliche Weise und in schlechter Ausbeute erhalten. F. Ahrens, der es zuerst mittels der Sandmeyer'schen Reaction aus  $\alpha$ -Dimethylphenylendiamin darstellen wollte<sup>1)</sup> konnte es nicht rein erhalten; er wies es nur durch die bei der Verseifung entstehende Säure nach. Auch Folin<sup>2)</sup> gelang es nicht, aus Dimethylanilin und Bromcyan zu dieser Verbindung zu kommen, er erhielt nur Bromdimethylanilin; ebensowenig hatte er Erfolg, als er von diesem ausging und die Cyangruppe durch Behandeln mit Bromcyan und Natrium einführen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2958 [1887]. <sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 19, 333.

wollte. Dagegen erhielt er ein besseres Resultat, als er den Ahrenschen Versuch wiederholte; er bekam hier wenigstens so viel, dass er einige physikalische Constanten feststellen konnte. Wir erhielten das gesuchte Nitril in ausgezeichneter Ausbeute und sehr rein nach dem üblichen Verfahren zur Darstellung von Nitrilen aus Aldehyden, d. h. durch Kochen des Aldoxims mit Essigsäureanhydrid; nach mehrstündigem Erhitzen erhält man nach dem Versetzen mit Wasser direct das Nitril. Wir untersuchten es etwas genauer; so stellten wir z. B. fest, dass es im Gegensatz zu den früheren Angaben sehr beständig ist und sich sogar bei gewöhnlichem Druck destilliren lässt.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhielten wir, wie schon in ähnlichen Fällen, z. B. beim Tetramethyl-*p*-phenylendiamin und beim Michlerschen Keton beobachtet, d. h. in den Fällen, in denen die *p*-Stellung zur Dimethylaminogruppe besetzt ist, ein Reactionsproduct, das sich vom Ausgangsmaterial durch den Ersatz einer Methylgruppe durch die Nitrosogruppe ableitet, also in unserem Falle: *p*-Nitrosomethylamino-benzonitril  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$ , aus welchem wir durch Elimination der NO-Gruppe das noch unbekannte Nitril der Methylaminobenzoësäure gewannen.

*p*-Dimethylamino-benzonitril, *p*-Cyan-dimethylanilin,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ .

3.5 g (1 Mol.) Hydroxylaminchlorhydrat und 4 g Natriumacetat wurden in Wasser gelöst und mit 7.5 g (1 Mol.) Dimethylaminobenzaldehyd in Alkohol bei 60° 2 Stunden stehen gelassen. Nach dem Erkalten wurde das Oxim durch viel Wasser ausgefällt. Schmp. 144°.

Dieses Oxim wurde ohne weitere Reinigung mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete Lösung wurde in viel Wasser gegossen und die überschüssige Säure mit Ammoniak neutralisirt. Nach 12-stündigem Stehen haben sich reichlich Krystalle abgeschieden. Diese wurden in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und dann in weissen krystallinischen Flocken durch Wasser ausgefällt.

Sie schmelzen, wie der Dimethylamidobenzaldehyd, bei 76°; dass diese Verbindung aber nicht vorliegt, zeigt das Ausbleiben der charakteristischen Färbung mit Anilin in essigsaurer Lösung, das Nichteintreten der Hydrazonbildung und die Schmelzpunktsdepression beim Vermischen mit dem Aldehyd um 20°. Endlich bewies auch die Analyse das Vorhandensein des Dimethylaminobenzonitrils:

0.1030 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 764 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Ber. N 19.17. Gef. N 19.26.



Das Nitril siedet unzersetzt bei 318<sup>o</sup> (corr.) und 758 mm Druck. Es ist leicht mit Wasserdampf flüchtig und erstarrt in der Vorlage zu schönen rhombischen Tafeln. Beim Kochen mit Wasser ist starker zimmetähnlicher Geruch wahrzunehmen.

*p*-Dimethylamino-*m*-Nitrobenzamid,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

Diese Verbindung entsteht bei der Nitrirung des Nitrils (5 g) in der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure mit der berechneten Menge (3.5 g) Kaliumnitrat in der Kälte, unter gleichzeitiger Verseifung der Nitrilgruppe. Die Lösung nimmt hierbei eine tiefrothbraune Farbe an. Sie wird nach 24 Stunden auf Eis gegossen und das Reactionsproduct durch Ammoniak unter Kühlung völlig ausgefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmilzt es bei 210<sup>o</sup>. Es ist löslich in heissem Alkohol, leicht in Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroin.

0.1210 g Sbst.: 21.0 ccm N (17<sup>o</sup>, 754 mm). — 0.1230 g Sbst.: 0.2336 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 51.63, H 5.30, N 20.13.  
 Gef. » 51.78, » 5.40, » 20.12.

*p*-Methylnitrosoamino-Benzonitril,  $(\text{CH}_3)(\text{NO}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ .

5 g Dimethylaminobenzonitril wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und in der Kälte mit 1.5 Mol.-Gew. Natriumnitrit versetzt. Die Lösung nimmt hierbei dunkelbraune Färbung an. Nach 24-stündigem Stehen bei 0<sup>o</sup> hatte sich ein gelber Krystallbrei abgeschieden; während der ganzen Zeit war eine langsame Gasentwicklung (hauptsächlich Kohlensäure) zu bemerken. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmolz die neue Verbindung bei 125<sup>o</sup>. Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction sehr schön; enthält demnach eine Nitroso-gruppe, die an die Stelle der einen Methylgruppe getreten ist, welche der Analyse zufolge aus dem Molekül entfernt wurde.

0.1165 g Sbst.: 26.20 ccm N (17<sup>o</sup>, 757 mm). — 0.1279 g Sbst.: 0.2784 g CO<sub>2</sub>, 0.0511 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 59.55, H 4.37, N 26.13.  
 Gef. » 59.37, » 4.47, » 26.00.

*p*-Methylamino-benzonitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ .

Die Nitrosogruppe wird aus der eben beschriebenen Verbindung zwar schon durch Kochen mit Salzsäure abgespalten, vortheilhafter setzt man jedoch noch 2 Mol.-Gew. Zinnchlorür hinzu. Die rothe Farbe der Lösung verschwindet und macht einer hellgelben Platz. Nachdem

man 10 Minuten erhitzt hat, neutralisirt man unter guter Kühlung mit Ammoniak und extrahirt die neue Verbindung mit Aether. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkles Oel, das nach kurzer Zeit erstarrt. Aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, ist die Substanz weiss und schmilzt bei 85—86°.

Die Eigenschaften sind ähnlich wie die der Dimethylaminoverbindung.

0.1302 g Subst.: 23.0 ccm N (17°, 775 mm). — 0.1322 g Subst.: 0.3528 g CO<sub>2</sub>, 0.0719 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.66, H 6.10, N 21.25.

Gef. » 72.77, » 6.09, » 21.00.

### III. Additions- und Condensations-Reactionen des Dimethylaminobenzaldehydes.

#### a) Verhalten gegen Phenylmagnesiumbromid.

Gegen magnesiumorganische Verbindungen verhält sich der Dimethylaminobenzaldehyd normal. Es entstehen secundäre Alkohole, wie z. B. folgender Reactionsverlauf zeigt:

Man brachte 0.9 g Magnesium in üblicher Weise mit 6 g Brombenzol zur Reaction und liess in die Lösung 4 g des Aldehydes in ätherischer Lösung zutropfen (unter Kühlung). Es bildet sich ein gelblichweisser Niederschlag, welcher sofort abfiltrirt und gut abgesaugt wird. Er wird alsdann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Lösung in der Kälte mit Ammoniak neutralisirt, wodurch sich das entstandene Reactionsproduct abscheidet. Es schmilzt bei 69—70° und zeigte auch die anderen Eigenschaften des Dimethylaminobenzhydrols (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; so bildet es mit Dimethylanilin und Chlorzink Malachitgrün, färbt sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure gelb, um beim Erkalten wieder farblos zu werden u. s. w.

Mit der Untersuchung der Einwirkungsproducte anderer magnesiumorganischer Derivate ist zur Zeit Hr. Ludwig Sachs beschäftigt. Er fand z. B., dass aus Dimethylaminobenzaldehyd und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Mg.Br als Hauptproduct (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CH<sub>3</sub> erhalten wird (weisse Krystalle, Schmp. 48°). Näheres hierüber wird demnächst mitgetheilt werden.

#### b) Condensation mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin (Doebner'sche Aldehydreaction.)

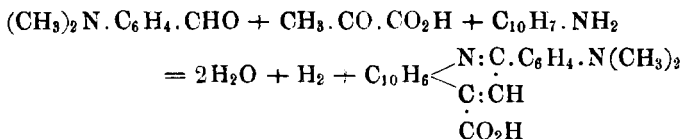
2.35 g Brenztraubensäure und 4 g Dimethylaminobenzaldehyd wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g β-Naphthylamin in absolutem Alkohol versetzt. Es bildet sich schon

in der Kälte ein Niederschlag; zur Vervollständigung der Reaction erhitzten wir indessen noch 15 Minuten am Rückflusskühler. Der entstandene Körper wurde abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Er ist bereits völlig rein. Schmp. 293—295°.

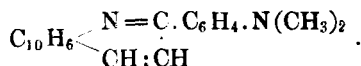
0.1254 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 778 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 8.19, Gef. N 8.33.

Die Reaction ist demnach in normaler Weise verlaufen und die entstandene Verbindung als  $\alpha$ -*p*-Dimethylaminophenyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure zu bezeichnen.



$\alpha$ -*p*-Dimethylaminophenyl- $\beta$ -Naphtochinolin,



Diese Verbindung entsteht aus der vorigen durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, wie sie bei allen derartigen Cinchoninsäuren statt hat.

In einem Bade aus Wood'schem Metall wurden 2 g der eben beschriebenen Säure auf 300—310° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Das hinterbliebene rothe Oel erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Sie war nur in heissem Chloroform spurenweise, in siedendem Eisessig und Nitrobenzol etwas mehr löslich und wurde aus Letzterem umkrystallisirt. Sie bildet bräunliche Nadeln, die nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 245° schmelzen. Die Lösung in Eisessig ist tiefroth.

0.1884 g Sbst.: 0.5763 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O.

$C_{21}H_{16}N_2$ . Ber. C 84.56, H 6.06.

Gef. » 83.45, » 6.20.

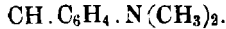
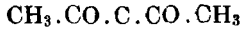
Dinitro- $\alpha$ -*p*-Dimethylaminophenyl- $\beta$ -Naphthocinchoninsäure,  $C_{22}H_{16}O_2N_2(NO_2)_2$ , entstand beim Eintragen der Säure in die zehnfache Menge rauchender Salpetersäure und 1/2-stündiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Die durch Ausgießen auf Eis ausgefallte Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 260—263°, nachdem schon bei 210° Sintern eingetreten ist.

0.1401 g Sbst.: 15.7 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{22}H_{16}O_6N_4$ . Ber. N 12.98. Gef. N 13.18.

## 2) Condensationen mit Methylene- und Methyl-Verbindungen.

## 1. Dimethylaminobenzal-acetylaceton,



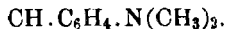
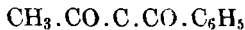
Molekulare Mengen beider Componenten werden unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt das Condensationsproduct zu einer röthlich-gelben Masse. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Lässt sich aus Ligroin in hellgelben Nadeln umkrystallisiren, die bei 95° schmelzen. Eine essigsäure Lösung der Verbindung färbt Wolle hellgelb. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb, dagegen wird die gelbe, essigsäure Lösung durch Zusatz einiger Tropfen einer Mineralsäure entfärbt.

0.1486 g Sbst.: 0.3969 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O. — 0.2623 g Sbst.: 14.0 cem N (21°, 753 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 72.70, H 7.42, N 6.07.

Gef. » 72.83, » 7.54, » 6.02.

## 2. Dimethylaminobenzal-benzoylaceton,

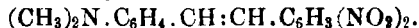


Molekulare Mengen der Ausgangsmaterialien wurden unter Piperidinzusatz mehrere Stunden auf 160° erhitzt, wobei dunkelrothe Färbung eintrat. Die erstarrte Masse lässt sich aus Essigester umkrystallisiren und bildet dann gelbe, monokline Prismen, die bei 184° schmelzen, Wolle in essigsaurer Lösung eigelb färben und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen.

0.1462 g Sbst.: 0.4160 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O. — 0.2220 g Sbst.: 9.4 cem N (19°, 767 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77.76, H 6.53, N 4.80.

Gef. » 77.69, » 6.71, » 4.91.

3. 4-Dimethylamino-2<sup>1</sup>.4<sup>1</sup>-dinitrostilben,

Aus molekularen Mengen Dimethylaminobenzaldehyd und 2,4-Dinitrotoluol unter Piperidinzusatz durch Erwärmen auf 100°. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Ligroin und wenig Essigester erhält man lange Nadeln vom Schmp. 181°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber, in Eisessig mit dunkelrother Farbe lösen und im auffallenden Licht fast schwarz aussehen. Die Substanz färbt Wolle in essigsaurer Lösung rothbraun.

0.1521 g Sbst.: 0.3430 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O. — 0.1713 g Sbst.: 20.5 ccm N (23°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 61.30, H 4.86, N 13.45.  
Gef. » 61.50, » 5.00, » 13.33.

Auch aus 2.6-Dinitrotoluol liess sich ein Condensationsproduct, blauviolette Nadeln, gewinnen, das indessen nicht weiter untersucht wurde.

Dagegen trat keine Condensation ein, als wir Dimethylaminobenzaldehyd mit 2.4.6-Trinitrotoluol erhitzen. Es bildete sich zwar eine neue Verbindung: sie erwies sich jedoch als ein Additionsproduct aus den beiden Componenten, das sich aus Ligroin umkrystallisiren lässt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist, bei 60° schmilzt und von Mineralsäuren sofort wieder zerlegt wird.

0.1719 g Sbst.: 0.3360 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O. — 0.1528 g Sbst.: 19.8 ccm N (19°, 757 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON.C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 51.05, H 4.20, N 14.93.  
Gef. » 51.19, » 4.45, » 14.85.

Andere Condensationsproducte des Dimethylaminobenzaldehydes, die in diese Reihe gehören, wie die Derivate aus Aceton, Acetophenon, Malonitril, Nitrobenzylecyanid, Barbitursäure<sup>1)</sup> sind von Franz Sachs und Willy Lewin, sowie die aus Diketohydrinden, Methylphenylpyrazolon und Chinaldin von Heinrich Blum<sup>2)</sup> dargestellt worden.

Wir beabsichtigen, diese Reactionen auch auf homologe Aminobenzaldehyde auszudehnen, insbesondere die Einwirkung von Ammoniak noch weiter zu studiren.

## 269. Wilhelm Biltz und Otto Kröhnke:

### Ueber organische Colloide aus städtischen Abwässern und deren Zustandsaffinität.

(Eingeg. am 5. April 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Im Anschluss an Mittheilungen des Einen von uns über die gegenseitige Beeinflussung colloidal gelöster Stoffe<sup>3)</sup> beabsichtigen wir, im Folgenden zu zeigen, dass man mit Hilfe der Sätze von der Zustandsaffinität manche maassgebenden Eigenschaften und Reactionen selbst von solchen colloidal gelösten Substanzen verstehen und ziem-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3575 [1902].      <sup>2)</sup> Dissertation, Basel 1900.

<sup>3)</sup> Wilhelm Biltz, Ueber die gegenseitige Beeinflussung colloidal gelöster Stoffe. Diese Berichte 37, 1095 [1904].