

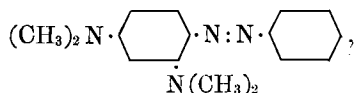
25. Franz Sachs und Ernst Appenzeller: Über einige neue Derivate des Tetramethyl-*m*-phenylendiamins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Januar 1908.)

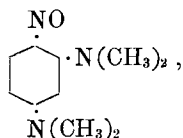
Von der Darstellung des in der vorangehenden Mitteilung (vergl. S. 91 ff.) beschriebenen Tetramethyldiaminobenzaldehyds her standen uns noch einige Mengen des ziemlich schwer zugänglichen Tetramethyl-*m*-phenylendiamins zur Verfügung, die wir zur Herstellung einiger neuer Verbindungen benutzten, über die im folgenden kurz referiert werden soll.

Wir haben zunächst einige Azofarbstoffe daraus dargestellt, von denen bisher nur einer, das von O. N. Witt erhaltene Tetramethyl-chrysoidin ¹⁾,



bekannt war. Die neuen Farbstoffe bilden sich, wenn man die essigsauren Lösungen von reinem Tetramethyl-*m*-phenylendiamin mit den salzsauren Diazolösungen von Anilin, *p*-Toluidin, β -Naphthylamin und *m*-Nitranilin versetzt und tropfenweise Ammoniak bis zur fast neutralen Reaktion hinzugibt. Die so ausfallenden salzsauren Farbstoffsalze waren aber meist verschmiert, nur der Azofarbstoff aus *m*-Nitranilin ließ sich aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisieren. Er scheidet sich dabei in feinen Nadelchen ab, die 1 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Sodann haben wir das 1-Nitroso-2.4-tetramethyldiamino-benzol,



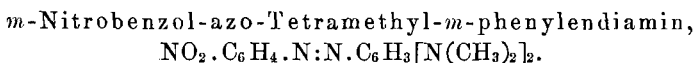
näher untersucht. Diese Verbindung war von O. N. Witt aus rohem Tetramethylphenylendiamin mittels Natriumnitrit und Salzsäure ²⁾ in Form ihres salzsauren Salzes erhalten worden. Die freie Base, von der noch keine Analyse vorliegt, beschrieb Witt als ein braunes, allmählich erstarrendes Öl. Es gelang uns, bei Verwendung reinen Ausgangsmaterials und durch Umkrystallisieren aus Essigester auch die Base in reinem, krystallisiertem Zustande zu erhalten. Sie bildet schwarzgrüne Krystalle, die beim Zerreiben grüngelb aussehen und

¹⁾ Diese Berichte **10**, 657 [1877]. ²⁾ Diese Berichte **18**, 877 [1885].

bei 99° schmelzen. Diese Substanz ist insofern bemerkenswert, als sie gleichzeitig ein *o*- und *p*-Nitrosoanilin darstellt (vergl. diese Berichte **39**, 4061 [1906]). Ebenso wie Nitrosodimethylanilin kondensiert sich auch die vorliegende Nitrosoverbindung mit reaktionsfähigen Methylen- und Methylgruppen¹⁾. Von den so erhältlichen Azomethinen beschreiben wir im folgenden die Kondensationsprodukte mit *p*-Nitrobenzylcyanid und mit 2.4-Dinitrotoluol.

Azofarbstoffe aus Tetramethyl-*m*-phenyldiamin.

Frisch destilliertes Tetramethyl-*m*-phenyldiamin wurde in stark verdünnter Essigsäure gelöst und mit den berechneten Mengen von salzsauren Diazoniumlösungen versetzt. Die so erhaltenen, als salzsaure Salze sich abscheidenden Azofarbstoffe sind sich in ihrem Aussehen und in ihren Eigenschaften ähnlich und entsprechen darin ihrem Charakter als Derivate des Chrysoidins. Durch Umlösen aus angesäuertem Wasser wurden sie aschefrei erhalten, ohne daß sie jedoch deutlich kristallisierte Struktur annahmen, mit Ausnahme des



Beim Kuppeln der berechneten Menge der Komponenten in verdünnter, essigsaurer Lösung schied sich das salzsaure Salz in feinen, dunkelvioletten, verfilzten Nadelchen aus. Sie wurden abgesaugt und zweimal aus wenig mit einer Spur Salzsäure versetztem Wasser umkristallisiert. Die wäßrige Lösung ist gelbrot gefärbt; in überschüssiger Salzsäure ist der Körper mit blauroter Farbe löslich unter Bildung eines unbeständigen, zweisäurigen Salzes.

Das aus Wasser umkristallisierte, salzsaure Farbstoffsalz enthält 1 Mol. Wasser: 0.3505 g exsiccatorrockne Substanz verloren, bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.0176 g H₂O.

C₁₆H₁₉O₂N₅·HCl·1H₂O. Ber. H₂O 4.89. Gef. H₂O 5.02.

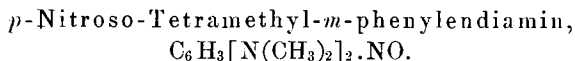
C₁₆H₁₉O₂N₅·HCl·H₂O. Ber. C 52.19, H 6.02, N 19.08, Cl 9.63²⁾.
Gef. » 52.76, » 6.36, » 19.21, » 9.22.

Der Schmelzpunkt des getrockneten, salzsauren Salzes liegt bei 198°.

¹⁾ Vergl. z. B. Ehrlich, Sachs usw., diese Berichte **32**, 2341 [1899]; **33**, 959 [1900]; **34**, 120, 494, 3047 [1901]; **35**, 1224, 1436 [1902]; **40**, 664 [1907].

²⁾ Die Analysenzahlen selbst wolle man in der Dissertation des Hrn. Dr. E. Appenzeller, Zürich 1908, nachsehen.

Versetzt man seine wäßrige Lösung mit Ammoniak, so fällt die freie Base aus. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sie konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

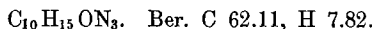


Zur Herstellung des salzsauren Salzes der Nitrosoverbindung benutzten wir die Vorschriften von Witt, diese Berichte **18**, 877 [1885], sowie Pinnow und Wegener, diese Berichte **30**, 3100 [1897].

16.4 g frisch de-tilliertes Tetramethyl-*m*-phenylendiamin wurden in überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von 7.2 g Natriumnitrit nitrosiert. Das sich in feinen, rotbraun bronzierenden Nadeln abscheidende Produkt wurde auf der Nutsche mit wenig kalter, verdünnter Salzsäure gewaschen. Nach dem Trocknen ergab sich eine Rohausbeute von 17 g = 74 % der Theorie. Eine kleine Probe wurde zweimal aus heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmp. 239°.

Freie Base: Das salzsaure Salz wurde im Scheidetrichter mit Wasser aufgeschwemmt, durch Einwerfen von Eisstückchen abgekühlt, dann intermittierend Natronlauge zugegeben und mit Essigester ausgeschüttelt; die Base löst sich darin mit tiefgrüner Farbe. (Essigester eignet sich besser als Lösungsmittel als Äther.) Man muß noch zwei bis dreimal mit frischem Essigester ausschütteln, da die Base selbst in stark alkalischem Wasser ziemlich löslich ist. Die vereinigten Essigester Mengen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, auf ein kleines Volumen verdampft, ohne daß beim Abkühlen eine Ausscheidung eintrat; erst beim Impfen erfolgte eine reichliche Ausscheidung von wohl ausgebildeten Krystallen. Sie wurden abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Die Mutterlauge ergab bei weiterem Einengen eine zweite, fast ebenso reine Fraktion. Aus 16 g salzsaurem Salz erhielten wir 11.5 g krystallisierte Nitrosobase.

Eine Probe der ersten Fraktion wurde zur Analyse nochmals aus wenig Essigester umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte; er liegt bei 99°. Die prismatischen Krystalle haben glänzendes, grünschwarzes Aussehen. In der Durchsicht betrachtet oder fein zerrieben, sind sie grüngelb. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln besonders in der Wärme meist mit grüngelber Farbe leicht löslich, in Äther mäßig, in Petroläther und Ligroin nicht löslich; Wasser und Alkohol lösen mit gelbroter Farbe.



Gef. » 62.34, » 8.01.

p-Nitroso-Tetramethyl-*m*-phenylendiamin-Pikrat. 0.5 g der Nitrosobase wurden in wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der be-

rechneten Menge alkoholischer Pikrinsäure (0.6 g) versetzt. Das Pikrat schied sich alsbald fast quantitativ ab. Nach dem Umkrystallisieren aus 10 ccm Alkohol war es rein. Dunkelviolette, glitzernde Kryställchen vom Schmelzpunkt 169°.

$C_{16}H_{18}O_8N_6$. Ber. N 19.95, Gef. N 19.70.

Azomethine aus *p*-Nitroso-Tetramethyl-*m*-phenylendiamin.

p-Nitroso-Tetramethyl-*m*-phenylendiamin und *p*-Nitrobenzylcyanid: 2.4-Bis-dimethylamino-phenyl- μ -Cyan-4'-Nitrophenyl-azomethin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_3 [N(CH_3)_2]_2$.

0.9 g *p*-Nitroso-tetramethyl-*m*-phenylendiamin und 0.8 g *p*-Nitrobenzylcyanid (molekulare Mengen) wurden, in 10 ccm Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt. Alsbald färbte sich die Lösung tief rot, und besonders auf Zusatz eines Tropfens Piperidin trat rasch Kondensation ein, wobei die Flüssigkeit ohne weiteres Erwärmen im Sieden blieb. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann stark abgekühlt. Das auskrystallisierende Azomethin wurde abgesaugt (Rohausbeute 80%) und zur Reinigung einmal aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

In der Durchsicht dunkelrote, im auffallenden Licht grün-bronzeglänzende, kleine Krystalschüppchen oder fächerförmig angeordnete Nadelchen. Schmelzpunkt der reinen Substanz 130°. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Äther und Petroläther schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht mit intensiv roter Farbe löslich. Konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure lösen ihn mit schwachgelber Farbe auf. Bei nachherigem Verdünnen mit Wasser unter Vermeidung von Wärmebildung tritt die rote Farbe des Azomethins wieder auf. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren verschwindet sie aber, da der Körper gespalten wird.

$C_{18}H_{19}O_3N_5$. Ber. C 64.04, H 5.67, N 20.81.

Gef. » 63.85, » 5.90, » 20.72.

2.4-Dinitrotoluol und *p*-Nitroso-Tetramethyl-*m*-phenylendiamin: 2.4-Bis-dimethylaminoanil des 2.4-Dinitrobenzaldehyds, $(NO_2)_2 C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_3 [N(CH_3)_2]_2$.

Die beiden Komponenten reagieren schon ohne Kondensationsmittel miteinander. Zur Darstellung der neuen Substanz werden am besten 0.9 g Dinitrotoluol und 1 g Nitroso-Tetramethyl-*m*-phenylendiamin getrennt in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und die Lösung der Nitrosoverbindung mit 0.1 g calcinierter Soda versetzt; nun gibt man die Dinitrotoluollösung hinzu, worauf nach Erhitzen die Ausscheidung des Kondensationsproduktes beginnt und alsbald vollständig

wird. Die Rohausbeute betrug 1.2 g = 70% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol war der Körper rein; violettrote Nadelchen mit grünem Bronzeglanz, welche bei 209° schmelzen und gleich darauf sich zersetzen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin, wenig löslich in Alkohol, reichlicher in siedendem Benzol und Eisessig mit dunkelvioletter Farbe. Beim Erhitzen mit Säuren spaltet der Körper Dinitrobenzaldehyd ab.

$C_{17}H_{19}O_4N_5$. Ber. C 57.10, H 5.36, N 19.65.
Gef. » 57.38, » 5.31, » 19.49.

26. T. S. Patterson: Über das Drehungsvermögen in Lösungen.

(Eingegangen am 5. Dezember 1907.)

In einem der letzten Hefte dieser »Berichte«¹⁾ antwortet Hr. Walden ausführlich auf einige Bemerkungen, die von Thomson und mir bezüglich des Drehungsvermögens in Lösungen gemacht worden waren; Hrn. Waldens Abhandlung zwingt mich nun zu der nachstehenden und abschließenden, allerdings etwas verspäteten Entgegnung.

In unserer Mitteilung²⁾ haben Thomson und ich erwähnt, daß, wenn sich eine aktive Substanz mit dem Solvens, in welchem sie gelöst ist, vereinigt, die prozentuale Menge der sich in dieser Weise verbindenden Moleküle um so größer sein sollte, je erheblicher die Quantität des vorhandenen Lösungsmittels ist. Hr. Walden bezeichnet nun diese einfache Deduktion aus dem Massenwirkungsgesetz als »nicht allgemein zutreffend« (S. 2467) und sagt: »Die soeben von Patterson gegebene allgemeine Schlußfolgerung aus dem Massenwirkungsgesetz steht aber in Widerspruch mit demjenigen Resultat, welches die von ihm zitierte Autorität am gegebenen Ort (Nernst, Ztschr. für physikal. Chem. 11, 346 [1893]) tatsächlich ableitet, nämlich: »Wenn wir also eine beliebige Substanz in Wasser auflösen, so muß der Prozentsatz der hydratisierten Moleküle von der Konzentration unabhängig sein.«

Unglücklicherweise hat Walden jedoch hierbei übersehen, daß Nernst wenige Zeilen vor dem zitierten Satz in Bezug auf diesen eine recht bedeutsame Einschränkung macht, indem er sagt: »Ist nun die Molekülart B« — das Lösungsmittel — »in großem Überschuß

¹⁾ Diese Berichte 40, 2463 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 40, 1249 [1907].