

Über *o*-substituirte Alkylaniline

von

P. Friedlaender.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technolog. Gewerbemuseums.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1898.)

Wiederholt wurde in den letzten Jahren auf den Einfluss hingewiesen, den eine orthosubstituierende Gruppe in aromatischen Verbindungen auf die Reactionsfähigkeit einer bereits vorhandenen ausübt.

Besonders gut studirt sind die Verhältnisse bei aromatischen Carbonsäuren. Der Eintritt zweier *o*-substituierender Gruppen erschwert, respective verhindert hier die Esterificirbarkeit der Carboxylgruppe; die betreffenden Säuren bleiben ganz oder nahezu unangegriffen, wenn man sie nach der gewöhnlichen Methode mittelst Alkohol und Mineralsäure in ihre Ester überzuführen sucht, und dieses Verhalten wurde von V. Meyer¹ an so zahlreichen Beispielen constatirt, dass man es gegenwärtig als ein allgemein Gesetzmässiges zur Bestimmung der Constitutionstellung unbekannter Carbonsäuren zu verwerthen berechtigt ist.

In engem Zusammenhang mit dieser »Esterregel« stehen offenbar die anormalen Umsetzungsverhältnisse einiger nahe verwandter *o*-substituirtter Verbindungen, so die auffallende Beständigkeit *oo*-substituirtter Säurenitrile,² -Amide, -Chloride³ und -Ester gegen verseifende Agentien und die Unfähigkeit *oo*-disubstituirtter Ketone⁴ Oxime zu liefern.

¹ Ber., 27, 510, 1580, 3146; 28, 182, 3117; 29, 830.

² Küster und Stallberg, Ann., 278, 207.

³ Sudborough, Journ. chem. Soc., 1895, 587.

⁴ V. Meyer, Ber., 29, 830.

Dass in all diesen Fällen die Ursache der geringen Reactionsfähigkeit auf räumliche Verhältnisse, auf den »schützenden« Einfluss der *o*-substituierenden Gruppen zurückzuführen ist, kann um so weniger zweifelhaft sein, als es J. v. Loon und V. Meyer¹ nachzuweisen gelang, dass das abnorme Verhalten um so prägnanter hervortritt, je grösser die substituierende Gruppe ist.

Die hier ermittelten Regeln gelten nur für Ketoderivate der Benzol- und Naphtalinreihe. Inwiefern oder wie stark die Reactionsfähigkeit anderer Gruppen durch *o*-Substitution beeinträchtigt wird, darüber liegen vorläufig nur vereinzelte Beobachtungen vor, aus denen sich Gesetzmässigkeiten nicht ableiten lassen; immerhin sind auch hier einige auffallende Thatsachen bekannt, die auf ähnliche Verhältnisse schliessen lassen, und es schien mir von Interesse, das experimentelle Material soweit zu vermehren, dass es sich unter einem Gesichtspunkt zusammenfassen liess.

Angeregt wurde die nachstehende Untersuchung durch einige Beobachtungen aus der Farbenindustrie. Es war schon lange bekannt, dass Dimethylanilin und Dimethyl-*o*-Toluidin trotz analoger Constitution in ihrem Verhalten grosse Abweichungen von einander zeigen. Dimethylanilin liefert mit salpetriger Säure glatt Nitrosodimethylanilin, vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen und lässt sich mit Aldehyden zu Tetramethyldiamidodiphenylmethanderivaten condensiren — Reactionen, die für die Theerfarbenfabrikation von ganz ausserordentlicher Wichtigkeit geworden sind, zumal sie nicht auf das Dimethylanilin beschränkt sind, sondern sich auf alle Dialkyl-derivate des Anilins (Äthyl, Benzyl, Sulfbenzyl etc.) ausdehnen lassen. In allen Fällen wird hierbei das *p*-Wasserstoffatom des Dialkylanilins durch Stickstoff oder Kohlenstoff substituiert, und es ist deshalb selbstverständlich, dass Dialkylaniline mit substituiertem *p*-Wasserstoff wie Dimethyl-*p*-toluidin analoge Umsetzungen nicht zeigen. Schwerer verständlich ist es, dass, während sich Dimethyl-*m*-toluidin wie Dimethylanilin verhält, Dimethyl-*o*-toluidin sich mit salpetriger Säure und mit

¹ Ber., 29, 839.

Aldehyden nicht vereinigt, mit Diazverbindungen nur sehr schwierig und unvollständig combinirt, so dass seine technische Verwendung bisher ausgeschlossen war.

Dagegen machte A. Weinberg die interessante Beobachtung, dass Monomethyl(alkyl)-*o*-Toluidin in manchen Reactionen mehr dem Dimethyl-, als dem Monomethylanilin entspricht. Es liefert eine *p*-Nitrosoverbindung und lässt sich mit Aldehyden zu *o*-Ditolylmethanderivaten condensiren unter Bedingungen, unter denen Monoalkylaniline Nitrosamine und Benzylidencondensationen liefern. Diese Analogie, die sich auch bei verschiedenen Derivaten verfolgen lässt, führte in der Folge zu verschiedenen technisch wichtigen Verwendungen des Monoalkyl-*o*-Toluidins an Stelle von Dialkylanilin bei Farbstoffdarstellungen.

Offenbar sind diese Anomalien auf den Einfluss des *o*-ständigen Methyls im Di- und Monomethyl-*o*-toluidin auf das Stickstoffatom zurückzuführen. Sämmtliche oben erwähnten Reactionen verlaufen wohl so, dass zuerst intermediär eine Addition des betreffenden Reagens (salpetrige Säure, Aldehyde, Diazverbindungen etc.) an das Stickstoffatom stattfindet, worauf sofort eine Umlagerung zu dem *p*-Substitutionsderivat eintritt. Durch die *o*-Methylgruppe wird der Vorgang erschwert und eventuell ganz verhindert, wenn die Beweglichkeit des Stickstoffatoms überdies noch durch Dialkylierung herabgesetzt wird.

Es galt nun zu entscheiden, ob auch andere *o*-substituierende Gruppen die Eigenschaften des Dialkylanilins in analoger Weise modificiren. Zu diesem Zweck stellte ich eine grössere Zahl derartiger Verbindungen dar (die nur zum kleineren Theile bekannt und überdies nicht ganz correct beschrieben waren), und fand übereinstimmend, dass alle *o*-substituirten Dialkylaniline (mit unbesetzter Parastellung) weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden reagiren. Die Combinationsfähigkeit mit Diazverbindungen ist nicht vollständig aufgehoben, aber sehr stark herabgedrückt, so dass es nur bei Anwendung sehr combinationsfähiger Diazverbindungen (*p*-Nitranilin) und grosser Concentration bei einigen dieser Verbindungen gelingt, sie zum Theil in Azofarbstoffe überzuführen.

Parallel mit dieser chemischen Anomalie geht eine sehr merkwürdige physikalische. Während der Siedepunkt des Anilins und seiner *p*- und *m*-Derivate beim Übergang in die Mono- und Dialkylderivate regelmässig entsprechend der Vermehrung des Moleculargewichtes eine Steigerung erfährt, siedendie *o*-substituirten Monoalkylaniline zwar höher als die entsprechenden Aniline, beim Eintritt einer zweiten Alkylgruppe (Methyl, Äthyl) tritt aber regelmässig eine Siedepunktserniedrigung ein. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, siedendaher die Dialkylaniline der Orthoreihe durchgängig niedriger als die Monoalkylverbindungen.

	Monalkylirt	Mono-methyl	Dimethyl	Mono-äthyl	Diäthyl
Anilin	183°	192°	192°	203°	213°
<i>p</i> -Toluidin	198	206	208	217	229
<i>m</i> -Toluidin	202	206	207	222	231
<i>o</i> -Toluidin	198	207	183	214	206
<i>o</i> -Phenetidin	229	219	211	238	232
<i>o</i> -Chloranilin	207	214	206		
<i>o</i> -Xylidin	223	223	199—200		

Diese Anomalie scheint auch bei den Derivaten der *o*-substituirten Dialkylaniline aufzutreten; so siedet *p*-Amido-mono-äthyl-*o*-Toluidin bei 272°, *p*-Amidodiäthyl-*o*-Toluidin dagegen bei 261°.

Eine Ursache für diese auffallende Erscheinung zu finden, dürfte nicht ganz leicht sein. Am nächsten liegt es wohl, stereochemische Gründe anzunehmen, doch scheint es mir bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse von der Benzolform verfrüht, sich darüber präzisere Vorstellungen zu machen.

Es war zwar zu erwarten, dass die oben geschilderten Abweichungen bei di-*o*-substituirten Anilinen und deren Alkyl-derivaten noch ausgeprägter auftreten würden. Leider sind derartige Verbindungen, die gleichzeitig eine freie Parastellung besitzen, sehr schwer zugänglich, und ich habe mich vorläufig

auf die Untersuchung des *o-o*-Xylidins von der Stellung $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 3$ beschränken müssen. Das Ergebniss war hier das vorauszusehende; bereits das Monoalkylxyloidin zeigt Indifferenz gegen Aldehyde und Diazoverbindungen, und die geringe Reactionsfähigkeit geht auch aus der überraschend grossen Beständigkeit der Acetylverbindung hervor, die weder durch Säuren, noch durch Alkalien verseift werden konnte.

Hervorzuheben ist auch hier die Erniedrigung des Siedepunktes beim Methyliren, die der chemischen Indifferenz entspricht; es siedet daher hier bereits das Monomethylxyloidin tiefer als das Xylidin selbst.

	Unalkylirt	Mono- methyl	Dimethyl	Mono- äthyl	Diäthyl
<i>v-m</i> -Xylidin, Siedepunkt	215—216°	206—207°	195—196°	217—218°	220—221°

Ein Theil der nachstehenden Versuche wurde zusammen mit Herrn Dinesmann ausgeführt.

Monoäthyl-*o*-Toluidin.

Die Verbindung wird gegenwärtig in grossem Maassstabe technisch durch Erhitzen von *o*-Toluidin mit Alkohol und Salzsäure dargestellt und kommt nahezu rein in den Handel. Zur völligen Reinigung wurde sie in ihr Nitrosamin überführt und aus letzterem durch Zinn und Salzsäure regenerirt. Bemerkenswerth, weil an Dimethylanilin erinnernd, ist der leichte Übergang des Nitrosamins in die *p*-Nitrosoverbindung — es genügt zu dieser Umlagerung, die von O. Fischer in analogen Fällen nur mit alkoholisch-ätherischer Salzsäure vorgenommen werden konnte, Stehenlassen mit wässriger Salzsäure —, so dass die Darstellung des *p*-Nitrosoäthyl-*o*-Toluidins auch in einer Operation, vom Äthyl-*o*-Toluidin ausgehend, ausgeführt werden kann.

Der Siedepunkt wurde bei 214° (corr.) gefunden, in Übereinstimmung mit der Angabe von A. Weinberg,¹ entgegen der Angabe von Städcl und Reinhardt² (204—206°).

¹ Ber., 28, 1612.

² Ber., 16, 31.

Die Reactionsfähigkeit der Verbindung gegen Aldehyde geht aus folgendem Versuch hervor. 30 g Äthyl-*o*-Toluidin (2 Moleküle) wurden mit 10 g 40procentiger Formaldehydlösung (etwas mehr als 1 Molekül) und überschüssiger concentrirter Salzsäure 3 Stunden auf 90—110° erhitzt. Die schwach gelb gefärbte, syrupöse Lösung wurde hierauf mit Natronlauge versetzt und die ausfallende grünliche Masse bis zur Schmelzpunktconstanz (zweimal) aus Alkohol umkrystallisirt.

- I. 0·2842 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·8378 g CO₂ und 0·2340 g H₂O.
- II. 0·2911 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·8585 g CO₂ und 0·2358 g H₂O.
- III. 0·2110 g Substanz gaben 18 cm³ N bei 752 mm und 15·5°.

	Berechnet für <u>C₁₀H₂₀N₂</u>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80·85	80·39	80·43	—
H	9·22	9·12	9·00	—
N	9·93	—	—	10·25

Zusammensetzung und Eigenschaften lassen die Verbindung als Diäthylamidodi-*o*-Tolylmethan erscheinen, das sich bei obiger Condensation in einer Ausbeute von 90 bis 95% der Theorie bildet. Schwach gelblich gefärbte Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 96°, leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin. Unter vermindertem Druck (40 mm) destillirt die Verbindung nahezu unzersetzt bei circa 300°. Jodwasser färbt die alkoholische Lösung schwach grün, Brom anfangs schön violett, dann grünlich, endlich missfarben. Beim Erhitzen mit Schwefel und Anilin bildet sich ein orangerother, mit Schwefel und Salmiak ein gelber Auraminfarbstoff. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, das Platindoppelsalz bildet keine rothe Krystalle, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Im Hinblick auf die Unfähigkeit des Diäthyl-*o*-Toluidins mit Formaldehyd ein analoges Product — das Tetraäthyl-

diamidodi-*o*-Tolylmethan — zu bilden wurde versucht, diese Verbindung durch Äthyliren der obigen zu erhalten. Sie entsteht in der That aus der secundären Base bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Molekülen Jodäthyl und Ätzkali am Rückflusskühler und bildet ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt siedendes, schwach gelb gefärbtes Öl, das bei 26 *mm* bei circa 235—245° destillirt.

- I. 0·2351 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7019 g CO₂.
 II. 0·2645 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7936 g CO₂ und 0·2419 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₂₈H₃₄N₂</u>	I.	II.
C	81·65	81·40	81·82
H	10·06	—	10·15

Monoäthyl-*o*-Phenetidin.

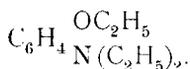


Die bisher noch nicht beschriebene Verbindung wurde durch Äthyliren von *o*-Phenetidin mit 1 Molekül Jodäthyl in üblicher Weise dargestellt und durch ihr Nitrosamin gereinigt. Sie stellt ein bei 238° siedendes farbloses Öl dar, lässt sich mit Formaldehyd condensiren und liefert mit Diazoverbindungen rothe Azofarbstoffe.

- 0·2100 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5583 g CO₂ und 0·1720 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₁₀H₁₅NO</u>		
C	72·72	72·50	
H	9·09	9·10	

Diäthyl-*o*-Phenetidin.



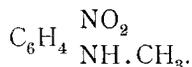
Die durch Äthyliren von Phenetidin erhaltene Base siedet bei 231—233°. Ihr Platindoppelsalz ist in Wasser, Salzsäure

und Alkohol leicht löslich und fällt aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Äther in hellgelben Nadeln. Mit Formaldehyd, wie mit salpetriger Säure tritt keine merkliche Reaction ein. Dagegen combinirt die Verbindung mit *p*-Nitrodiazobenzol, wenn auch langsam und unvollständig unter Bildung eines rothen Azofarbstoffes

0·4100 g Substanz gaben bei der Verbrennung 1·1192 g CO₂ und 0·3697 g H₂O.

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₉NO</u>	Gefunden
C	74·61	74·45
H	9·84	10·02

Monomethyl-*o*-Nitränilin.



Die Verbindung wurde bereits von W. Hempel¹ durch Erhitzen von *o*-Nitroanisol mit Methylamin und von E. Bamberger² durch Umlagerung des Diazobenzolsäuremethylesters gewonnen. Wie sich aus dem Folgenden ergibt, lässt sie sich, wenn auch nicht sehr bequem, durch Methyliren von *o*-Nitroanilin darstellen.

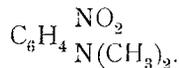
Gleiche Moleküle Jodmethyl und *o*-Nitränilin werden circa 7 Stunden im Rohr auf 120—130° erhitzt, der Rohrinhalt mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende orangerothe Öl erstarrt beim Abkühlen, wird durch Absaugen auf gekühlten Thonplatten von etwas Dimethylverbindung getrennt und zweimal auf Ligroin umkrystallisirt. Die Reaction verläuft unter den angegebenen Bedingungen nicht sehr glatt. Neben Zersetzungsproducten und etwas Dimethyl-*o*-Nitränilin bilden sich auch jodähnliche, aus Alkohol schön krystallisirende Tafeln einer Verbindung, die nach ihren Eigenschaften und einer Jodbestimmung (gefunden

¹ Journal für pract. Chemie, 41, 164.

² Ber., 27, 368.

67·78% J, berechnet 67·11) als das Jodadditionsproduct des Dimethyl-*o*-Nitrilanilinjodmethylats $C_6H_4NO_2N(CH_3)_3J_3$ anzusprechen ist. Den Angaben von Bamberger über das Monomethyl-*o*-Nitrilanilin wäre noch hinzuzufügen, dass sein Sulfat, im Gegensatz zu dem des Dimethyl-*o*-Nitrilanilins, in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Mit Formaldehyd entsteht in concentrirter salzsaurer Lösung ein nicht näher untersuchtes Condensationsproduct.

Dimethyl-*o*-Nitrilanilin.



Die Verbindung entsteht beim Methyliren von *o*-Nitrilanilin neben Zersetzungsproducten, deren Entfernung nicht bequem ist. Vortheilhafter ist folgende Methode. Nach den Beobachtungen von Laubenheimer¹ und Lobry de Bruyn² geht *o*-Dinitrobenzol beim Erhitzen mit Ammoniak in *o*-Dinitranilin über. In analoger Weise reagiren fast sämmtliche fette und aromatische Amine (D. R. P. 72253, Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz). Da *m*- und *p*-Dinitrobenzol nicht reagiren, ist es nicht nothwendig, von reinem *o*-Dinitrobenzol auszugehen, man kann vielmehr die Rückstände verwenden, die beim Umkrystallisiren des technischen *m*-Dinitrobenzols in der Mutterlauge bleiben.

42 g dieser Rückstände, die alle drei isomeren Dinitrobenzole enthalten, wurden mit 30 g 33procentiger Dimethylaminlösung und 50 g Alkohol kurze Zeit im Rohr auf dem Wasserbade erwärmt (die Umsetzung tritt unter Rothfärbung auch schon bei längerem Stehen in der Kälte ein) und der Röhreninhalt nach dem Verjagen des Alkohols und Dimethylamins wiederholt mit 20procentiger Salzsäure ausgekocht. Aus der mit Äther extrahirten sauren Lösung fällt Natronlauge das Dimethyl-*o*-Nitrilanilin als braunes Öl. Zur Reinigung wird es zweckmässig mit Dampf destillirt oder in absolut alkoholischer Lösung durch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure

¹ Ber., II, 1155.

² Ber., 26, 267.

als Sulfat gefällt, das bei einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in langen farblosen Nadeln erhalten werden kann. Die Verbindung bildet ein rothgelbes Öl, das auch bei -15° nicht fest wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden. Das Sulfat und Hydrochlorat sind in Wasser sehr leicht löslich und werden dadurch unter Gelbfärbung partiell dissociirt. Das Platindoppelsalz bildet schwerlösliche, kurze, gelbe Nadeln.

	Berechnet für	
	$\underbrace{(\text{C}_6\text{H}_4 \overset{\text{NO}_2}{\underset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{HCl}}})_2 \text{PtCl}_4}$	Gefunden
Pt.	26·18	26·35

Die Verbindung reagirt weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden oder Diazverbindungen.

Alkylderivate des *o*-Cyananilins (*o*-Amidobenzonitrils).

Das Ausgangsmaterial für obige Verbindung bildete *o*-Nitranilin, das nach der Sandmeyer'schen Methode in *o*-Nitrobenzonitril übergeführt wurde. Letzteres lässt sich statt durch Destillation mit Wasserdampf (Ber. 28, 151), bequemer durch Extraction mit Benzol von den mitausfallenden Kupferverbindungen trennen und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure völlig rein erhalten. Die Reduction mit Zinn und Salzsäure erfolgt glatt, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der Lösung scheidet sich das salzsaure Salz des Amidobenzonitrils fast vollständig ab. Man filtrirt über Asbest, trägt (in der Kälte) in concentrirte Natronlauge ein und schüttelt schnell mit Äther aus. Die Bildung kleiner Quantitäten *o*-Amidobenzamid, die durch Einwirkung der Salzsäure aus dem Amidobenzonitril entstehen, ist hierbei nicht zu vermeiden, doch lassen sich beide Basen leicht von einander trennen, da *o*-Amidobenzonitril in kaltem Benzol und Ligroin sehr leicht, das Benzamid dagegen fast unlöslich ist. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung liegt etwas höher ($50-51^{\circ}$) als ihn J. Pinnow und E. Müller (Ber. 28, 159) angeben ($46-47^{\circ}$). Die Acetylverbindung krystallisirt

aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt $132\cdot5^\circ$.

- I. $0\cdot2698\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot6740\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1216\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. $0\cdot1888\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4714\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0892\text{ g H}_2\text{O}$.
- III. $0\cdot2527\text{ g}$ Substanz gaben $37\cdot8\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 15° und 740 mm .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NHCOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{array}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67·50	68·12	68·06	—
H	5·00	5·01	5·29	—
N	17·50	—	—	17·35

Monoäthyl-*o*-Amidobenzonitril. 10 g *o*-Amidobenzonitril wurden mit 13 g Jodäthyl und etwas Äthylalkohol 7 Stunden auf 140° erhitzt. Der Röhreninhalt erstarrt nach dem Verjagen des Alkohols in einer Kältemischung zum Theil krystallinisch und wird auf gekühlten Thonplatten abgesaugt, der Rückstand bei 25° in leicht siedendem Ligroin gelöst und durch Abkühlen auf -10° krystallisirt. Dasselbe Product erhält man auch durch Aufnehmen der Reactionsmasse in verdünnter Salzsäure, Ausfällen des Nitrosoamins durch Nitrit und Reduction mit Zinn und Salzsäure, wobei jedoch sehr beträchtliche Verluste nicht zu vermeiden sind. Die Verbindung bildet lange farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzpunkt 32° , die sich sehr leicht in Alkohol und Äther, weniger in Ligroin, fast gar nicht in Wasser lösen.

- I. $0\cdot2179\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot5857\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1290\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. $0\cdot2289\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot6159\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1428\text{ g H}_2\text{O}$.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{array}$	Gefunden	
		I.	II.
C	73·97	73·30	73·38
H	6·85	6·57	6·93

Die Base lässt sich mit Diazoverbindungen kuppeln. Ihre Acetylverbindung ist flüssig und siedet unter schwacher Zersetzung bei $268-275^\circ$.

Diäthyl-*o*-Amidobenzonitril wurde nur in kleiner Menge erhalten. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und zersetzt sich beim Destilliren unter Atmosphärendruck. Bei 95 *mm* siedet es bei circa 165—175°. Es vereinigt sich nicht mit Diazoverbindungen und gibt mit salpetriger Säure kein Nitrosoderivat.

Dimethyl-*o*-Chloranilin.

Die Verbindung wurde bereits von Th. Heidelberg¹ durch Methyliren von *o*-Chloranilin dargestellt, aber offenbar nicht vollständig von der gleichzeitig entstehenden Monomethylverbindung getrennt, was auch durch fractionirte Destillation kaum zu erreichen ist. Heidelberg gibt an, dass sich Dimethyl-*o*-Chloranilin mit Diazobenzolsulfosäure zu einem Azofarbstoffe vereinigt und mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefert.

Beide Angaben sind falsch; reines, durch salpetrige Säure von der Monomethylverbindung befreites Dimethyl-*o*-Chloranilin verhält sich hierbei inactiv, macht also keine Ausnahme von der bisher beobachteten Gesetzmässigkeit. Der Siedepunkt wurde in Übereinstimmung mit Heidelberg bei 206° gefunden.

Monomethyl-*o*-Chloranilin, in üblicher Weise aus seinem Nitrosoamin regenerirt, siedet bei 214°.

Alkylderivate des *v-m*-Xylidins.

(Von P. Friedlaender und Ph. Brand.)

Beim Nitriren von *m*-Xylol entsteht neben überwiegendem Nitroxylol $\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$ in kleiner Menge das Isomere von der Stellung $\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 6$, das bei der Reduction das *v-m*-Xylidin liefert, und letzteres reichert sich in den Mutterlaugen an, wenn man das technische Xylidin (aus *m*-Xylol) in sein Acetat überführt und die Hauptmenge der 1,2,4-Verbindung auskrystallisiren lässt. Ein derartiges Mutterlaugenxylidin stand uns durch die Liebenswürdigkeit der Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse,

¹ Ber., 20, 150.

der wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten, in grösserer Menge zur Verfügung und bildete das Ausgangsmaterial für die nachstehenden Versuche.

Zur Reindarstellung der Verbindung diente im Wesentlichen das Verfahren von E. Noelting und Pick,¹ das auf der schwierigen Acetylierung des *v-m*-Xylidins durch Eisessig, sowie auf der im Vergleich zu den Isomeren sehr viel schwierigeren Verseifbarkeit der durch Essigsäureanhydrid gebildeten Acetverbindung basirt.

300 g des Gemisches der isomeren Xylidine wurden 20 Stunden mit 300 g Eisessig am Rückflusskühler gekocht, hierauf der Eisessig abdestillirt und die Fraction von 135 bis 260° (der Rückstand erstarrt zu einer festen Krystallmasse isomerer Acetylxylidine) mit Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde fractionirt und der Antheil von 200—230°, der schon aus fast reinem *v-m*-Xylidin besteht (55 g), mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid acetylirt. Zur völligen Reinigung kocht man die Reaktionsmasse nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids 2 Stunden mit 3 Theilen concentrirter Salzsäure, worauf sich nach Zusatz von Wasser Acet-*v-m*-Xylidin beim Erkalten in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 176° ausscheidet. Die isomeren Acetylxylidine werden hierbei verseift und bleiben in Lösung. Zur Verseifung des Acet-*v-m*-Xylidins wurde es 5 Stunden am Rückflusskühler mit 70% Schwefelsäure gekocht.

Die Angaben von E. Noelting und Pick seien durch folgende Beobachtungen vervollständigt. Benzoyl-*v-m*-Xylidin in üblicher Weise dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und Wasser.

I. 0·2010 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5866 g CO₂ und 0·1220 g H₂O.

II. 0·1485 g Substanz gaben 8·9 cm³ N bei 25° und 744 mm.

¹ Ber., 21, 3150.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NH.COC_6H_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	80·00	79·56	—
H	6·67	6·71	—
N	6·22	—	6·53

Bemerkenswerth ist die leichte Vereinigung des *v-m*-Xylidins mit Aldehyden zu Diphenylmethanderivaten. Erwärmt man es mit der berechneten Menge Formaldehyd und dem gleichen Gewicht concentrirter Salzsäure (mit 3 Theilen Wasser verdünnt) auf dem Wasserbade, so erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von salzsaurem Diamidodixylylmethan, farblose im Wasser lösliche Nadelchen, die sich an der Luft leicht rosenroth färben. Die freie Base bildet weisse Nadeln, die sich an der Luft violettroth färben. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, schwer in Wasser und Ligroin. Schmelzpunkt 126°.

I. 0·2146 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6298 g CO_2 und 0·1679 g H_2O .

II. 0·1150 g Substanz gaben 11·7 cm^3 N bei 21° und 748 mm .

	Berechnet für $CH_2(C_6H_2(CH_3)_2NH_2)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	80·31	80·06	—
H	8·66	8·57	—
N	11·02	—	11·36

Bleisuperoxyd färbt die essigsäure Lösung violett. Beim Erwärmen mit *v-m*-Xylidin entsteht ein stark blaustichiges Hexamethylfuchsin. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung, die aus Eisessig in Blättchen krystallisirt, die bei 280° noch nicht schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Xylol; färbt sich am Licht schnell rosenroth.

0·1606 g Substanz gaben 0·4375 g CO_2 und 0·1060 g H_2O .

	Berechnet für $CH_2(C_6H_2(CH_3)_2NHCOCH_3)_2$	Gefunden	
C	74·56	74·29	
H	7·69	7·35	

Ebenso leicht wie mit Formaldehyd erfolgt die Combination mit *p*-Nitrobenzaldehyd. Eine Mischung von Xylidinsulfat, *p*-Nitrobenzaldehyd und Chlorzink erstarrt nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zu gelben Krystallen des Chlorzinkdoppelsalzes des *p*-Nitrodiamidophenyldixylmethans, das aus Benzol+Ligroin in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt und sich an der Luft oberflächlich grün färbt.

I. 0·1330 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3610 g CO₂ und 0·0795 g H₂O.

II. 0·1245 g Substanz gaben 13·1 cm³ N bei 22° und 742 mm

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2$	I.	II.
C	73·60	73·98	—
H	6·66	6·62	—
N	11·20	—	11·61

Die Diacetylverbindung bildet kleine farblose Nadeln, die sich bei circa 260° unter Bräunung zersetzen. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung entsteht ein fast rein blau gefärbter Farbstoff der Malachitgrünreihe. Setzt man zur Lösung vorsichtig Zinkstaub, so tritt unter Reduction der Nitrogruppe und Bildung eines Tetramethylfuchsins ein Farbumschlag nach Rothviolett ein, ehe vollständige Entfärbung stattfindet.

v-m-Xylidin vereinigt sich leicht und glatt selbst in stark verdünnter Lösung mit Diazoverbindungen direct zu Azokörpern. Versetzt man eine verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit etwas Natriumacetat und *p*-Nitrodiazobenzol, so fällt das salzsaure Salz des Azofarbstoffs in dunkelrothen krystallinischen Flocken aus. Die freie Farbbase krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, verfilzten, dunkelrothen Nadelchen vom Schmelzpunkt 174—177°. Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelbstichigroth.

0·1351 g Substanz gaben 0·3076 g CO₂ und 0·0652 g H₂O.

	Berechnet für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	Gefunden
C	62·22	62·10
H	5·19	5·33

Monomethyl-*v-m*-Xylidin.*

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde anfänglich ein Weg eingeschlagen, der zuerst von P. Hepp¹ für das Monomethylanilin angegeben wurde und seither in zahlreichen Fällen mit Erfolg betreten war.

Acet-*v-m*-Xylidin wurde in der sechsfachen Menge trockenen Xylols mit der berechneten Menge Natriumdrath gekocht und hierauf ein Molekül Jodmethyl zu der von ausgeschiedener Natriumverbindung breiigen Masse zugegeben. Die Umsetzung erfolgt sehr schnell. Aus dem eingeeengten Filtrat scheidet Ligroin das entstandene Acetmethylxylidin in grossen Tafeln vom Schmelzpunkte 94—95° aus, das sich in den üblichen Solventien leicht, in Wasser ziemlich leicht löst und mit Wasserdämpfen, denen es einen charakteristischen kampferartigen Geruch ertheilt, leicht flüchtig ist. In Salzsäure ist es leichter löslich als in Wasser.

I. 0·1802 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4954 g CO_2 und 0·1418 g H_2O .

II. 0·1356 g Substanz gaben 9·9 cm^3 N bei 21° und 744 mm .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3\text{COCH}_3$	Gefunden
C	74·58	74·80
H	8·48	8·74
N	7·91	8·12

Auffallenderweise scheiterten alle Versuche, die Verbindung zu Methylxylidin zu verseifen. Sie blieb unangegriffen bei neunstündigem Kochen mit 80procentiger Schwefelsäure wie bei eilfstündigem Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Lauge auf 220°.

¹ Ber., 10, 327.

Da auf diesem Wege das Ziel nicht erreicht werden konnte, wurde das Xylidin der Einwirkung von Jodmethyl unterworfen, die schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade eintritt. Aus dem entstandenen Basengemisch wurde die Monomethylverbindung durch ihr Nitrosamin hindurch in üblicher Weise isoliert und gereinigt. Sie bildet ein farbloses, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl von charakteristischem Kampfergeruch, das bei 206—207° siedet.

0·1734 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5109 g CO₂ und 0·1540 g H₂O.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NHCH_3$	Gefunden
C	80·00	80·33
H	9·63	9·86

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; das Platindoppelsalz krystallisiert wasserfrei in schönen gelben Nadeln.

0·1658 g Substanz gaben 0·0478 g Pt.

	Berechnet für $(C_6H_3(CH_3)_2NHCH_2Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	28·88	28·84

Benzoylmethylxylidin krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 127° und zeigt etwa die Löslichkeitsverhältnisse der unmethylierten Verbindung.

I. 0·1727 g Substanz gaben 0·5068 g CO₂ und 0·1109 g H₂O.

II. 0·1341 g Substanz gaben 7·1 cm³ N bei 24° und 744 mm.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NCH_2COC_6H_5$	Gefunden
C	88·33	80·03
H	7·11	7·12
N	5·79	5·86

Condensationsversuche mit Aldehyden (Formaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd) verliefen resultatlos. Unter mannigfach

variirten Bedingungen und bei Anwendung energischer Condensationsmittel konnte selbst nach langer Einwirkung die Bildung der durch Farbenreactionen (PbO_2) so leicht nachweisbaren Di- und Triphenylmethanderivate nicht constatirt werden; das angewandte Methylxylylidin wurde vielmehr fast quantitativ wieder regenerirt.

Ein gleich negatives Ergebniss lieferten aber auch die Combinationsversuche mit Diazoverbindung (*p*-Nitrodiazobenzol, Diazonaphthalinsulfosäure u. A.). Es verhält sich daher in dieser Richtung das diorthosubstituirte Monomethylanilin bereits wie ein mono-orthosubstituirtes Dimethylanilin.

Dimethyl-*v-m*-Xylidin.

Die Dimethylierung des *v-m*-Xylidins erfolgt wesentlich schwerer als beispielsweise die des Anilins. Zweckmässig erhitzt man mit einem Überschuss von Jodmethyl (circa $2\frac{1}{2}$ Moleküle) und concentrirter Natronlauge 5 Stunden im Rohr auf 130° und entfernt dann etwas Monomethylxylylidin durch Nitrit als Nitrosamin.

Dimethylxylylidin siedet bei $195\text{--}196^\circ$ und besitzt einen kampferartigen Geruch.

0·1594 g Substanz gaben 0·4714 g CO_2 und 0·1462 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Gefunden
C	80·54	80·68
H	10·07	10·16

Das Platindoppelsalz krystallisirt wasserfrei in gelben Nadeln.

0·1928 g Substanz gaben 0·0530 g Pt.

	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	27·74	27·50

Die Verbindung reagirt weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden und Diazoverbindungen.

Monoäthyl-*v-m*-Xylidin.

Die Äthylirung des Xylidins erfolgt wesentlich schwieriger als die Methylierung. Bei Anwendung von Bromäthyl ist höhere Temperatur und Gegenwart von Natronlauge erforderlich, aber selbst bei zehnstündigem Erhitzen mit einem Überschuss Bromäthyl und Natronlauge auf 180° ist die Äthylirung nicht vollständig, und man erhält ein Gemisch von Mono- und Diäthylxylidin. Die Trennung und Reindarstellung beider Basen erfolgte in üblicher Weise durch das Nitrosamin.

Monoäthylxylidin bildet ein farbloses, kampferartig riechendes Öl vom Siedepunkt 217—218°.

0·1426 g Substanz gaben 0·4197 g CO₂ und 0·1312 g H₂O.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NHC_2H_5$	Gefunden
C	80·54	80·30
H	10·07	10·24

Das Platindoppelsalz krystallisirt wasserfrei in schön ausgebildeten Prismen.

0·2183 g Substanz gaben 0·0585 g Pt.

	Berechnet für $(C_6H_3(CH_3)_2NHC_2H_5HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	27·74	27·36

Die chemischen Eigenschaften sind denen der Monomethylverbindung durchaus analog.

Diäthyl-*v-m*-Xylidin.

Farbloses, kampferartig riechendes Öl vom Siedepunkt 220—221°, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

0·1844 g Substanz gaben 0·5517 g CO₂ und 0·1836 g H₂O.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2N(C_2H_5)_2$	Gefunden
C	81·36	81·60
H	10·74	11·06

Das Platindoppelsalz bildet kleine gelbe Nadeln.

0·2476 g Substanz gaben 0·0643 g Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_3(CH_3)_2N(C_2H_5)_2HCl)_2PtCl_4$	
Pt.	25·72	25·97

Das Chromat bildet schwerlösliche, hellgelbe, quadratische Prismen, die sich beim Trocknen unter Braunfärbung zersetzen.

Diäthyl-*v-m*-Xylidin ist indifferent gegen salpetrige Säure, Aldehyde und Diazoverbindungen.