

## Über *o*-Nitrodialkylaniline

von

Dr. Georg Weißenberger.

Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1912.)

Aus der Reihe der *o*-Nitrodialkylaniline ist bisher nur ein Körper, das Dimethylderivat, dargestellt, beziehungsweise gelegentlich der Herstellung anderer Verbindungen als Nebenprodukt erhalten worden (J. Pinnow,<sup>1</sup> P. Friedlaender,<sup>2</sup> E. Bamberger und F. Tschirner<sup>3</sup>). Die dabei eingeschlagenen Wege geben aber entweder nur eine geringe Ausbeute oder sie erfordern eine umständliche Arbeitsweise, beziehungsweise ein schwer zu erhaltendes Ausgangsmaterial. Da eine größere Menge der einzelnen Körper notwendig war, wurde versucht, eine geeignete Methode zu finden, mit Hilfe welcher sie aus einer leicht zugänglichen Substanz in guter Ausbeute dargestellt werden können.

Als Ausgangsmaterial wurde *o*-Chlornitrobenzol gewählt. Da das im Kerne befindliche Cl-Atom wenig reaktionsfähig ist, macht der Austausch desselben gegen eine substituierte Amidogruppe Schwierigkeiten. Läßt man z. B. *o*-Chlornitrobenzol und Dimethylamin in alkoholischer Lösung im Rohr längere Zeit bei 100° C. aufeinander einwirken, so tritt eine schwache Rotfärbung ein und die Aufarbeitung des Röhreninhaltes zeigt, daß nur eine kleine Menge der Substanz in Reaktion getreten ist. Bei Erhöhung der Temperatur und länger andauernder

<sup>1</sup> Berl. Ber., 32, 1667.

<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, 19, 635.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 32, 1885.

Einwirkung erhält man zwar eine größere Ausbeute an *o*-Nitrodimethylanilin, doch ist sie noch immer so gering, daß eine Herstellung der Basen auf diesem Weg unzweckmäßig erscheint. Der Reaktionsverlauf erfährt aber eine bedeutende Beschleunigung, wenn man Kupfer hinzufügt.

Eine katalytische Wirkung des feinverteilten, metallischen Kupfers beim Austausch von Halogenen durch substituierte Amidogruppen unter Austritt von Halogenwasserstoff wurde schon von F. Ullmann gelegentlich der Darstellung von Phenylanthranilsäure aus *o*-Chlorbenzoesäure und Anilin beobachtet.<sup>1</sup> Die Umsetzung verläuft bei Anwesenheit von Kupferpulver glatt und sehr vollständig.

Setzt man einer Lösung von *o*-Chlornitrobenzol und Dimethylamin in Alkohol etwas Kupferpulver zu und läßt sie in einem geschlossenen Gefäß stehen, so kann man schon in der Kälte den Eintritt der Umsetzung unter Bräunung der Flüssigkeit beobachten. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung unter reichlicher Bildung der Base tiefrot. Ein kleiner Teil des Kupfers geht dabei in Lösung. Beim Öffnen des Rohres sieht man, daß an der Oberfläche, wo die eintretende Luft mit dem Röhreninhalt in Berührung kommt, die klare Lösung sich unter Verfärbung trübt. Gießt man den Röhreninhalt aus, so überziehen sich die Wände des Rohres mit einem grünblauen Kupferniederschlag und in der Lösung wird eine Farbenänderung wahrgenommen. Beim Verjagen des Alkohols durch Eindampfen scheidet sich unter Einwirkung des Luftsauerstoffs eine geringe Menge von Kupferoxyd ab. Der größte Teil des Kupfers findet sich jedoch nach Beendigung der Reaktion unverändert vor.

Schon ein Zusatz von 0.1% vom Gewicht des *o*-Chlornitrobenzols genügt, um eine merkbare Beschleunigung der Reaktion hervorzurufen; doch wächst die Stärke der Einwirkung innerhalb gewisser Grenzen mit der Menge des Katalysators. Die katalytische Wirkung wird durch die feine Verteilung des Metalls erhöht. Um ein solches Pulver zu gewinnen, kann man Zinkstäbe in eine kaltgesättigte Lösung von Kupfersulfat einhängen, das ausgeschiedene metallische

<sup>1</sup> Berl. Ber., 36, 2382.

Kupfer mit der Saugpumpe von der Flüssigkeit befreien und nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther im Vakuum über Calciumoxyd trocknen. Mit Sorgfalt hergestellt, läßt sich das molekulare Kupfer lange Zeit unverändert aufbewahren. Auch mit Naturkupfer C (von Kahlbaum) lassen sich gute Resultate erzielen.

Am besten verläuft die Reaktion in absolut alkoholischer Lösung; sie gibt gute Ausbeuten bis etwa 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der theoretischen Menge.

Die erhaltenen Basen sind durchwegs gelbe, ölige Flüssigkeiten von starkem Geruch, die in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich sind und mit Wasserdämpfen übergetrieben werden können. Auch von Alkohol- und Ätherdämpfen werden sie leicht mitgerissen. Da sie sowohl eine Amido- wie eine Nitrogruppe enthalten, geben sie Reaktionen, die teils der einen, teils der anderen Körperklasse zukommen. Andererseits zeigen sie in ihrem Verhalten vielfach Abweichungen von dem der Amine, da die benachbarte Nitrogruppe einen starken Einfluß auf das Stickstoffatom der Amidogruppe ausübt, der zur Folge hat, daß manche charakteristische Reaktionen ausbleiben. Bei den tertiären Phenylalkylaminen, die ein aromatisches Wasserstoffatom enthalten, welches der Amidogruppe gegenüber die Parastellung einnimmt, besteht eine große Beweglichkeit dieses Wasserstoffatoms; es kann gegen Stickstoff oder Kohlenstoff leicht ersetzt werden. Diese Eigenschaft ist bei den *o*-Nitrodialkylanilinen nicht mehr vorhanden. Sie geben, mit salpetriger Säure behandelt, keine Nitrosoverbindungen. Diazotiert man ein primäres Amin in gemeinsamer Lösung mit einem *o*-Nitrodialkylanilin, so tritt keine Kuppelung mit dem gebildeten Diazokörper ein. Mit Aldehyden, mit denen die tertiären Amine Tetraalkyldiamidodiphenylmethanderivate geben, reagieren sie nicht. Durch Reduktion in saurer Lösung, z. B. mit Zinn und Salzsäure, werden sie in die entsprechenden Dialkyldiamine übergeführt. Die Ferrocyanwasserstoffsalze der tertiären Basen sind in Wasser unlöslich und können daher zur Trennung und Reindarstellung dieser Basen Anwendung finden. Die betreffenden Verbindungen der *o*-Nitrodialkylaniline sind in Wasser ziemlich leicht löslich und

eignen sich nicht zu ihrer Abscheidung aus Gemischen mit sekundären oder primären Aminen; dagegen sind die Ferricyanwasserstoffsalze schwer löslich. Während die Amine bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren, zerfallen die *o*-Nitrodialkylaniline, wie viele Nitroverbindungen, beim Erhitzen unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyddämpfen. Im Vakuum kann man sie unverändert destillieren. Gegen die Einwirkung von Säuren und Alkalien sind sie sehr widerstandsfähig, auch in der Siedehitze werden sie nicht angegriffen. Mit Chlorwasserstoff im Rohr unter Druck tritt nicht Abbau, sondern Zersetzung ein. Die Salze mit Mineralsäuren sind sehr unbeständig und werden schon von Wasser rasch zersetzt; dabei färben sich die weißen Verbindungen infolge der Abspaltung von freier Base gelb. Diese Färbung verschwindet wieder, wenn sie einige Zeit im Vakuumexsikkator verweilt haben. Die Salze der Eisencyanwasserstoffsäuren erleiden an der Luft eine weitergehende Zerlegung, da die zuerst durch Hydrolyse gebildete freie Säure unter Bildung von Berlinerblau und Abspaltung von Blausäure zerfällt.

Eine weitere Folge der geringen basischen Eigenschaften der Amidogruppe in den *o*-Nitrodialkylanilinen ist das Auftreten der thermischen Dissoziation bei den Halogenwasserstoffsalzen. Lellmann<sup>1</sup> beobachtete am Chlorhydrat des *o*-Nitranilins, daß sich die Verbindung beim Erhitzen auf 155° plötzlich in freie Base und Säure spaltet. E. Bamberger und F. Tschirner<sup>2</sup> fanden Ähnliches beim salzsauren Salz des *o*-Nitrodimethylanilins, das, in ein Bad von 160° getaucht, einen scharfen Dissoziationspunkt von 172 bis 173° zeigt. Diese Eigenschaft, beim Erhitzen bei einer bestimmten Temperatur, die für jede Substanz verschieden ist, rasch in Säure und Base zu zerfallen, kommt allen Halogenwasserstoffsalzen der Basen dieser Reihe zu. Kann die Säure entweichen, so bleibt ein Rückstand, der nicht mehr zum Erstarren zu bringen ist oder, wenn die Base Nitranilin war, bei 71·5° schmilzt. Um zu konstatieren, ob dieser Punkt tatsächlich ein Dissoziations-

---

<sup>1</sup> A., 221, 16.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 32, 1885.

punkt sei oder ob die Salze in einer Atmosphäre des betreffenden Halogenwasserstoffgases einen wirklichen Schmelzpunkt zeigen, wurden mit mehreren derselben Versuche angestellt.

Ein unten geschlossenes Schmelzpunktrohr wurde mit Substanz beschickt und das Niederschmelzen der oberhalb an der Wand haften gebliebenen Teilchen beobachtet. Da die Hauptmenge des Salzes in einer heißeren Zone des Schmelzpunktapparates lag, war dort bereits Dissoziation eingetreten und die Substanzteilchen oberhalb befanden sich in einer Atmosphäre von Halogenwasserstoff. Es konnte keine Verschiebung des Punktes festgestellt werden.

Zwei Schmelzröhrchen wurden mit Substanz gefüllt und das eine zugeschmolzen, während das andere auf beiden Seiten offen war. Beim Erhitzen trat das Niederschmelzen im geschlossenen Rohr erst bei einer höheren Temperatur ein.

Die letztere Erscheinung konnte aber auch auf andere Weise gedeutet werden. Die untersuchten Körper ziehen durchwegs leicht Feuchtigkeit an; es ist nun möglich, daß das offene Röhrchen an der Luft oder im Schmelzpunktapparat Wasser aufgenommen hat, wodurch schon eine partielle Spaltung eingetreten ist. Da nunmehr nicht die reine Substanz, sondern ein Gemisch von Salz und freier Base vorliegt, kann der Schmelzpunkt herabgedrückt werden. Dieser Einwand konnte dadurch widerlegt werden, daß durch Variation des Verhältnisses von Substanzmenge zu Volum des Schmelzröhrchens die Erhöhung verschieden ausfällt und mit Zunahme dieses Verhältnisses wächst. Außerdem wurden noch drei Röhrchen in folgender Weise gefüllt: 1. ein gewöhnliches Schmelzröhrchen, oben offen; 2. ein Röhrchen, das zur Vergrößerung des Volumens unten eine Kugel trug; 3. ein ebensolches, dessen Kugel etwas Kochsalz und ein Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure enthielt. Alle drei wurden über Nacht im Vakuumexsikkator belassen und knapp vor der Verwendung über einer kleinen Stichflamme zugeschmolzen. Beim Erwärmen zeigte sich im dritten Röhrchen, wo ein Überdruck von Chlorwasserstoff vorhanden war, die größte Erhöhung, im zweiten infolge des großen Volumens die geringste.

Diese Versuche lassen unzweifelhaft erkennen, daß es sich im vorliegenden Falle nicht um Schmelzpunkte, sondern um Dissoziationspunkte handelt und daß auch nicht primär Schmelzung und sekundär Dissoziation, sondern direkt thermische Zersetzung der Verbindungen eintritt.

Da die Reaktion zwischen *o*-Chlornitrobenzol und den Aminen unter Einwirkung von Kupferpulver bei 100° so glatt vor sich ging, lag der Gedanke ihrer Übertragung auf den einfachsten Körper dieser Art, das Ammoniak, nahe, in der Absicht, eine brauchbare Darstellungsweise des *o*-Nitrilanilins auszuarbeiten. Die Untersuchung ergab aber, daß sich das Ammoniak anders verhält wie seine Dialkylderivate. Ohne Kupferzusatz reagiert es über 180° mit *o*-Chlornitrobenzol, aber der Katalysator vermag die Reaktionstemperatur nicht viel zu drücken; der Eintritt der Amidogruppe an Stelle des Cl erfolgt nur schwer. Erhitzt man *o*-Chlornitrobenzol, Ammoniak und Kupfer in einem Rohr neben einem analog mit Dimethylamin beschickten auf 100°, so zeigt sich, daß in derselben Zeit im zweiten Rohr viel mehr von der Base entstanden ist als im ersten an Nitrilanilin. Die Ausbeute an letzterem ließ sich bei mehrstündiger Einwirkung nicht über etwa 1·5% der theoretischen Menge steigern. Der Grund zu diesem verschiedenen Verhalten liegt offenbar in der geringen Basizität des Ammoniaks im Vergleich zu den Aminen.

## Experimentelles.

### 1. *o*-Nitrodimethylanilin.

25 g *o*-Chlornitrobenzol werden mit 25 cm<sup>3</sup> wässriger Dimethylaminlösung (33prozentig Kahlbäum), 0·2 g Kupferpulver und 80 cm<sup>3</sup> 95prozentigem Alkohol auf 100° erhitzt. Als Reaktionsgefäß diente hier und im weiteren für größere Mengen eine alte Kalorimeterbombe, die unter Vermeidung eines großen Dampfraumes gefüllt und in ein siedendes Wasserbad eingestellt wurde. Für kleinere Mengen eignet sich besser ein zugeschmolzenes Glasrohr, das man auch im Schießofen erhitzen kann. Es ist nicht gut, in letzterem die Temperatur

über 125° steigen zu lassen, da dann bereits Zersetzungsprodukte auftreten, welche die Aufarbeitung erschweren. Sollte dies der Fall sein, so wird aus dem Reaktionsgemisch der Alkohol auf dem Wasserbad entfernt, der Rückstand zweimal mit verdünnter Salzsäure (1:1) ausgekocht, erkalten gelassen und filtriert. Das Filtrat schüttelt man mit Äther aus, um unverändertes *o*-Chlornitrobenzol wegzunehmen und fällt mit Natriumcarbonat die freie Base. Sie wird mit Äther ausgezogen, die Lösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet und, da die Base mit Ätherdämpfen etwas flüchtig ist, in gelinder Wärme verdunsten gelassen, wodurch die Base als rotgelbes Öl zurückbleibt. Die Reinigung kann durch Destillation im Vakuum oder auch durch Fällern aus ätherischer Lösung mit trockenem Halogenwasserstoff und Zerlegen des Salzes mit Kali geschehen.

Wenn man die günstigen Bedingungen einhält, verläuft die Reaktion so glatt und die Umsetzung ist eine so vollständige, daß man einen weit kürzeren Weg einschlagen kann. Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches am Wasserbad geht der Alkohol und eventuell noch unverändertes Amin weg und zurück bleiben: Kupfer, die Base und der geringe Überschuß von *o*-Chlornitrobenzol. Man löst in Äther, gießt vom Kupfer ab und fällt nach dem Trocknen mit Kali die Base durch Halogenwasserstoffgas, mit welchem das *o*-Chlornitrobenzol nicht reagiert. Die Krystallmasse wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und durch Lauge zersetzt.

Die Ausbeute ist gut, z. B. berechnet 26 g, erhalten 23 g, d. i. 87% der Theorie. Die Eigenschaften und Konstanten des Körpers sowie seiner bereits dargestellten Salze (mit Pikrinsäure, Salzsäure und Platinchlorid) wurden geprüft und mit den Angaben der genannten Forscher in Übereinstimmung befunden. Vor der Analyse blieb die gereinigte Base mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure.

0·1471 g Substanz gaben 0·3092 g CO<sub>2</sub> und 0·0828 g H<sub>2</sub>O.

0·3195 g Substanz gaben 0·6750 g CO<sub>2</sub> und 0·1727 g H<sub>2</sub>O.

0·1080 g Substanz gaben 16·3 cm<sup>3</sup> N (19°, 734 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$	Gefunden	
C .....	57·78	57·32	57·62
H .....	6·06	6·30	6·04
N .....	16·90	17·04	—

P. Friedlaender<sup>1</sup> hat die Bildung eines Sulfates beobachtet, es aber nicht näher untersucht. Zur Darstellung desselben löst man die Base in wasserfreiem Äther und versetzt langsam mit einer Lösung der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure in viel Äther. Das Salz fällt in schönen weißen Täfelchen heraus, die sich aus Alkohol leicht umkrystallisieren lassen. An der Luft wird es durch Wasseraufnahme gelb. Es schmilzt bei 126 bis 127°.

0·2833 g Substanz gaben 0·3752 g CO<sub>2</sub> und 0·1193 g H<sub>2</sub>O.

0·1662 g Substanz gaben 15·6 cm<sup>3</sup> N (18°, 733 mm).

0·3576 g Substanz gaben 0·3130 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
C .....	36·33	36·12
H .....	4·58	4·71
N .....	10·63	10·62
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	37·12	36·77

Durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in die ätherische Lösung der Base fällt das Bromwasserstoffsalt in kurzen weißen Nadelchen. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man kleine, anscheinend rhombische Prismen, die sich bei 172° zersetzen.

0·2920 g Substanz gaben 0·2213 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HBr$	Gefunden
Br .....	32·36	32·25

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 19, 635.

Trockener Jodwasserstoff fällt aus ätherischer Lösung in weißen krystallinischen Flocken das Jodwasserstoffsalz, welches sehr zersetzlich ist und an der Luft rasch unter Wasseraufnahme zerfällt. In kaltem Alkohol ist es schwer, in heißem leicht löslich. Der Dissoziationspunkt liegt bei 126°.

0·5880 g Substanz gaben 0·4621 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HJ$	Gefunden
J .....	43·17	42·48

Wenn man zur Lösung von *o*-Nitrodimethylanilin in Salzsäure Goldchlorid hinzufügt, fällt ein gelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop langgestreckte Prismen erkennen läßt. Das Umkrystallisieren ist schwierig, da sich die Verbindung in der Lösung beim Erwärmen über 60° unter Goldabscheidung zersetzt. Beim Erhitzen an der Luft verpufft sie, im Röhrchen tritt Zersetzung unter Aufschäumen und Schwärzung bei 152° ein. In kaltem Alkohol ist sie wenig löslich, leichter in warmem. Um ein Verstäuben der Substanz zu vermeiden, wurde sie zur Analyse mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

0·2964 g Substanz gaben 0·1152 g Au.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au .....	38·96	38·87

Die salzsaure Lösung der Base, mit gelbem Blutlaugensalz versetzt, scheidet nach einigem Stehen braune, kurze Prismen aus. Um einen Überschuß von Kaliumferrocyanid, das sich schwer entfernen läßt, zu vermeiden, tut man gut, mit den berechneten Mengen zu arbeiten.

0·2362 g Substanz gaben 0·0328 g  $Fe_2O_3$ .

0·3571 g Substanz gaben 0·0212 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_8H_{10}O_2N_2)_2H_4Fe(CN)_6 \cdot 2aq$	Gefunden
Fe.....	9·56	9·69
H <sub>2</sub> O.....	6·16	5·93

Rotes Blutlaugensalz gibt in gleicher Weise ein Salz der Ferricyanwasserstoffsäure, das sich aus der Lösung nach kurzer Zeit in Form von schönen, gut ausgebildeten, gelben Krystallen abscheidet, die anscheinend monoklin sind. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in der Wärme und zerfallen bald an der Luft. Versucht man, die Substanz umzukrystallisieren, so erhält man bei kleinen Mengen des Lösungsmittels leicht smaragdgrüne Krystalle, die ihre Farbe den dichten blauen Flocken verdanken, von denen sie durchzogen sind, d. h. die Verbindung hat sich teilweise zersetzt. Aus viel Alkohol krystallisiert sie unverändert.

0·3395 g Substanz gaben 0·0224 g H<sub>2</sub>O.

0·7054 g Substanz gaben 0·0964 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_8H_{10}O_2N_2)_2H_3Fe(CN)_6 \cdot 2aq$	Gefunden
Fe.....	9·56	9·56
H <sub>2</sub> O.....	6·16	6·60

## 2. *o*-Nitrodiäthylanilin.

25 g *o*-Chlornitrobenzol werden mit 12 g Diäthylamin, 0·2 g Kupfer und 75 g Alkohol auf 100° erhitzt; die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt in der oben angegebenen Weise. Die reine Base bildet ein orangegelbes Öl von scharfem, charakteristischem Geruch. In eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther getaucht, wird sie zähflüssig, ist aber bei -73° noch nicht erstarrt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser; beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Entwicklung von Stickoxyddämpfen ein, im

Vakuum ist sie unverändert destillierbar. Zur Analyse wurde die Substanz mehrere Tage scharf getrocknet,

0·1392 *g* Substanz gaben 0·3128 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0949 *g* H<sub>2</sub>O.

0·1954 *g* Substanz gaben 0·4417 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1273 *g* H<sub>2</sub>O.

0·4012 *g* Substanz gaben 51·6 *cm*<sup>3</sup> N (21°, 739 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub></u>	Gefunden	
C . . . . .	61·76	61·28	61·65
H . . . . .	7·26	7·63	7·29
N . . . . .	14·46	14·52	—

Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten erhält man das Pikrat der Base als goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 119 bis 120°. Sie sind in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol und in Äther leicht löslich, beim raschen Erhitzen verpuffen sie.

0·2812 *g* Substanz gaben 41·0 *cm*<sup>3</sup> N (18°, 738 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub></u>	Gefunden
N . . . . .	16·58	16·61

Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung einen gelben Niederschlag, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Das Doppelsalz ist in Alkohol und Wasser schwer löslich.

0·1991 *g* Substanz gaben 0·0488 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2HCl·PtCl<sub>4</sub></u>	Gefunden
Pt . . . . .	24·41	24·51

Die salzsaure Lösung, mit Goldchlorid versetzt, gibt hellgelbe Nadeln, die sich in kaltem Alkohol schwer lösen.

Beim Erwärmen der Lösung über  $60^\circ$  wird Gold ausgeschieden. Erhitzt man die Verbindung, so zersetzt sie sich plötzlich und zerstäubt; zur Analyse wurde sie mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

0·1847 g Substanz gaben 0·0680 g Au.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au .....	36·92	36·82

Durch tropfenweisen Zusatz einer Mischung von wenig konzentrierter Schwefelsäure mit viel Äther zur ätherischen Lösung der Base scheiden sich weiße Blättchen aus, die in Wasser unter teilweiser Spaltung leicht löslich sind. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man breite Tafeln, die bei  $143^\circ$  schmelzen.

0·3329 g Substanz gaben 0·2671 g  $BaSO_4$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ .....	33·56	33·70

Das Chlorhydrat aus wasserfreier ätherischer Lösung der Base durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas gewonnen, bildet glänzende weiße Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisiert, kurze Säulen geben und in Wasser unter teilweiser Hydrolyse leicht löslich sind. An der Luft ziehen sie Feuchtigkeit an und färben sich gelb. Der Dissoziationspunkt liegt bei  $156^\circ$ .

0·2588 g Substanz gaben 0·1590 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl .....	15·37	15·19

Mit trockenem Browasserstoff gibt die Base ein Salz, das weiße Flocken bildet und in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus Alkohol erhält man glasglänzende Blätter. Es ist hygroskopisch und dissoziiert bei 160°.

0·1232 g Substanz gaben 0·0836 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HBr$	Gefunden
Br.....	29·06	28·88

Die Verbindung mit Jodwasserstoff fällt aus ätherischer Lösung in weißen Nadeln aus. Sie zieht stark Wasser an und spaltet sich daher bald unter Braunfärbung. Aus trockenem Alkohol ist sie umkrystallisierbar, in Wasser unter teilweiser Zerlegung sehr leicht löslich. Sie zeigt einen scharfen Dissoziationspunkt bei 112°.

0·2615 g Substanz gaben 0·1978 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot HJ$	Gefunden
J.....	41·18	40·89

In der mit der berechneten Menge von Ferrocyankalium versetzten salzsauren Lösung scheiden sich nach einiger Zeit in reichlicher Menge kurze, braune Prismen ab. Sie lösen sich zum Teil in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol; in wässriger Lösung, besonders beim Erwärmen, tritt leicht Zersetzung ein.

0·3162 g Substanz gaben 0·0401 g  $Fe_2O_3$ .

0·5026 g Substanz gaben 0·0302 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2H_4Fe(CN)_6 \cdot 2aq$	Gefunden
Fe.....	8·72	8·87
$H_2O$ .....	5·62	6·01

Mit Ferricyanwasserstoffsäure bildet die Base ein Salz, das in langgestreckten, gelben Pyramiden aus der salzsauern Lösung krystallisiert. Die Krystalle sind wohl ausgebildet, zeigen scharfe Kanten und bilden Durchwachsungen. Sie sind anscheinend monoklin. In kaltem Wasser und Alkohol lösen sie sich schwer.

0·4109 g Substanz gaben 0·0505 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

0·6425 g Substanz gaben 0·0382 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{aq}$	Gefunden
Fe.....	8·72	8·59
$\text{H}_2\text{O}$ .....	5·63	5·94

### 3. *o*-Amidodiäthylanilin.

Die Lösung von *o*-Nitrodiäthylanilin in starker Salzsäure wird nach und nach mit der berechneten Menge Zinn versetzt. Nach Beendigung der Reaktion leitet man in die klare Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein, filtriert, macht alkalisch und zieht mit Äther aus. Man läßt verdunsten und reinigt das Produkt durch Destillation. Das *o*-Amidodiäthylanilin ist ein dickes, farbloses Öl von erfrischendem Geruch nach Mispeln, welches unter 744 mm Druck bei 312·5° siedet. In organischen Solventien ist es leicht, in Wasser nur zum geringen Teile löslich. Zur Analyse wurde die Substanz mehrere Tage im Vakuum getrocknet.

0·4297 g Substanz gaben 1·1472 g  $\text{CO}_2$  und 0·3861 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·3831 g Substanz gaben 1·0222 g  $\text{CO}_2$  und 0·3418 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·3128 g Substanz gaben 47·1  $\text{cm}^3$  N (20°, 748 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden	
C .....	73·08	72·81	72·77
H .....	9·82	10·05	9·98
N .....	17·10	17·26	—

Beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert die Base seidenartige Nadeln, die in Büscheln beisammenstehen. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich und werden von organischen Flüssigkeiten nicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0·4785 g Substanz gaben 0·1666 g SnO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·2HCl·SnCl<sub>2</sub></u>	Gefunden
Sn .....	27·87	27·43

Das Pikrat fällt als unlöslicher Niederschlag beim Vereinigen der alkoholischen Lösungen der Komponenten aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol kann man es in kleinen, goldgelben Prismen gewinnen, die bei 236° schmelzen.

0·3156 g Substanz gaben 49·8 cm<sup>3</sup> N (19°, 741 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub></u>	Gefunden
N .....	17·85	17·96

Das salzsaure Salz bildet lange, weiße Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind und von Wasser ohne Zersetzung leicht aufgenommen werden.

0·3056 g Substanz gaben 0·3676 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·2HCl</u>	Gefunden
Cl .....	29·90	29·74

Goldchlorid bildet ein Doppelsalz in Form von hellgelben, kurzen Säulen aus Alkohol, die auch beim raschen Erhitzen nicht zerstäuben und in Wasser wenig löslich sind. Beim Erwärmen scheidet die Lösung Gold aus.

0·3717 g Substanz gaben 0·1742 g Au.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$	Gefunden
Au .....	46·72	46·87

Die eigelben mikroskopischen Nadeln des Platinchlorid-doppelsalzes lassen sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren.

0·4422 g Substanz gaben 0·1494 g Pt.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt .....	33·90	33·78

Versetzt man eine trockene ätherische Lösung der Base mit einer ebensolchen von konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man lange, weiße Nadeln von ziemlicher Beständigkeit, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich sind.

0·2786 g Substanz gaben 0·2455 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	37·39	37·02

#### 4. *o*-Nitrodipropylanilin.

16 g *o*-Chlornitrobenzol, 10 g Dipropylamin (normal), 0·2 g Kupfer und 60 g Alkohol werden auf 100° erhitzt. Die Lösung färbt sich bald tiefrot. Das Reaktionsgemisch wird in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Die reine Base bildet ein orangegelbes Öl von unangenehmem, scharfem Geruch. Sie ist in fester Kohlensäure nicht zum Erstarren zu bringen und

zersetzt sich beim Erhitzen lebhaft. Von organischen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen, Wasser löst nur wenig. Zur Analyse wurde die Substanz einige Tage im Vakuum getrocknet.

0·2766 *g* Substanz gaben 0·6548 *g* CO<sub>2</sub> und 0·2037 *g* H<sub>2</sub>O.

0·1772 *g* Substanz gaben 0·4197 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1321 *g* H<sub>2</sub>O.

0·1545 *g* Substanz gaben 17·1 *cm*<sup>3</sup> N (17°, 742 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub></u>	Gefunden	
C .....	64·80	64·56	64·59
H .....	8·16	8·24	8·36
N .....	12·64	12·72	—

Das Pikrat fällt durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten in Form von prächtigen, goldglänzenden Blättchen aus, die sich mit absolutem Alkohol leicht umkrystallisieren lassen und bei 93 bis 94° schmelzen. Beim raschen Erhitzen zersetzt sich die Verbindung plötzlich.

0·1752 *g* Substanz gaben 23·8 *cm*<sup>3</sup> N (16°, 740 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub></u>	Gefunden
N .....	15·55	15·62

Mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren Lösung eine gelbe, krystallinische Fällung. Das Doppelsalz ist in Wasser schwer, in Alkohol in der Wärme leichter löslich.

0·3111 *g* Substanz gaben 0·0705 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2HCl·PtCl<sub>4</sub></u>	Gefunden
Pt .....	22·81	22·67

Goldchlorid gibt mit der salzsauren Lösung der Base ein Doppelsalz, das mikroskopische gelbe Prismen bildet. Es läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Beim Erwärmen über 60° scheidet die Lösung Gold aus. Zur Analyse wurde die Substanz, um ein Verstäuben beim Erhitzen zu vermeiden, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

0·2491 g Substanz gaben 0·0869 g Au.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au . . . . .	35·07	34·91

Das schwefelsaure Salz kann an der ätherischen Lösung in weißen, federförmigen Krystallen gewonnen werden, die sich mit Wasser versetzen.

0·5656 g Substanz gaben 0·4092 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	30·62	30·39

Durch trockenes Chlorwasserstoffgas erhält man ein krystallinisches weißes Pulver, das sich aus absolutem Alkohol umkrystallisieren läßt.

0·4729 g Substanz gaben 0·2597 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl . . . . .	13·70	13·58

Das Bromwasserstoffsaltz des *o*-Nitrodimethylanilins bildet glasglänzende Blättchen. Es ist in Alkohol schwer löslich und zerlegt sich mit Wasser.

0·3517 g Substanz gaben 0·2153 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HBr$	Gefunden
Br.....	26·37	26·05

Die leicht zersetzliche Verbindung mit Jodwasserstoff stellt in reinem Zustand kurze, farblose Nadeln dar, die von kaltem Alkohol schwer aufgenommen werden.

0·4095 g Substanz gaben 0·2741 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HJ$	Gefunden
J.....	36·26	36·18

Durch Versetzen mit gelbem Blutlaugensalz scheidet die salzsaure Lösung braune Krystalle ab, die sehr zersetzlich sind und sich ziemlich leicht lösen. Aus viel Alkohol kann man sie unverändert krystallisieren.

0·4325 g Substanz gaben 0·0506 g  $Fe_2O_3$ .

0·6104 g Substanz gaben 0·0325 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{12}H_{18}O_2N_2)_2H_4Fe(CN)_6 \cdot 2aq$	Gefunden
Fe.....	8·02	8·18
$H_2O$ .....	5·17	5·32

Auf Zusatz der berechneten Menge von Ferricyanalkalium entsteht nach kurzer Zeit das charakteristische gelbe Salz in Form von allseitig ausgebildeten Krystallen, die sich in viel heißem Alkohol lösen und an der Luft sehr veränderlich sind.

0·4786 g Substanz gaben 0·0565 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·7160 g Substanz gaben 0·0388 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{aq}$	Gefunden
Fe . . . . .	8·02	8·26
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	5·17	5·42

### 5. *o*-Nitranilin.

Zur Darstellung der Muttersubstanz auf gleichem Wege wie der substituierten Basen der Reihe wurden z. B. 20 g *o*-Chlornitrobenzol, 20  $\text{cm}^3$  wässriger Ammoniaklösung von der Dichte 0·91, 0·2 g Kupfer und 80 g Alkohol längere Zeit auf 100° erhitzt. Die Ausbeute betrug 1·2% der theoretischen Menge. Das Produkt ist sehr rein; es wurde versucht, daraus dieselben Salze herzustellen, welche die Homologen geliefert hatten. Das *o*-Nitranilin gibt aber unter den gleichen Bedingungen keinen Niederschlag mit Platinchlorid, Goldchlorid und den Eisencyanwasserstoffsäuren.

Das Pikrat läßt sich durch Eindunsten der berechneten Mengen von Pikrinsäure und *o*-Nitranilin aus alkoholischer Lösung gewinnen. Es wachsen rote, korallenähnliche Bäumchen an, die bei 73° schmelzen und in Alkohol sehr leicht löslich sind.

0·1355 g Substanz gaben 23·1  $\text{cm}^3$  N (19°, 731 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$	Gefunden
N . . . . .	19·12	19·17

Aus der absolut ätherischen Lösung von *o*-Nitranilin ist durch langsamen Zusatz der berechneten Menge von konzentrierter Schwefelsäure in Äther das Sulfat zu erhalten. Es bildet weiße Nadeln, die in Alkohol unter Spaltung löslich sind und bei 144° schmelzen.

0·4261 g Substanz gaben 0·4234 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	<u>Gefunden</u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	41·52	41·74

Aus der trockenen ätherischen Lösung fällt durch Einleiten von Jodwasserstoffgas das Salz in glänzenden, weißen Blättchen. Es ist in Alkohol unter Zersetzung sehr leicht löslich und dissoziiert bei 141°.

0·2478 g Substanz gaben 0·2174 g Ag<sub>2</sub>I.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HJ</u>	<u>Gefunden</u>
I . . . . .	47·73	47·42

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schlusse dieser Arbeit Herrn Prof. Dr. Max Bamberger für das mir entgegengebrachte Interesse den besten Dank auszusprechen.