

Ueber Derivate des Dimethylanilins.

von

Dr. Adolf Weber,

Eine für die Entwicklung der organischen Chemie höchst wichtige Körperklasse ist die der organischen Basen.

Schon in früher Zeit waren Pflanzenstoffe bekannt, die auf den thierischen Organismus eine narkotische Wirkung ausübten und desshalb in der Medizin vielfach Anwendung fanden; doch war man über die Zusammensetzung dieser Körper noch vollständig im Unklaren. Erst im Jahr 1817 gelang es Sertúrner ¹⁾ aus dem Opiu m einen Körper mit basischen Eigenschaften abzuscheiden, welchem er den Namen Morphinum gab. Dies war der Anfang zu einer Reihe von Arbeiten, welche die Entdeckung und Darstellung einer grossen Zahl organischer Basen zur Folge hatten. In kurzer Zeit wurden die Basen Strychnin, Brucin, Piperin, Nicotianin, Chinin, Cinchonin ²⁾ etc. aus den betreffenden Salzen isolirt.

Die ersten Untersuchungen dieser Basen hatten mehr den Zweck charakteristische Reaktionen zu entdecken, als die genaue Zusammensetzung kennen zu lernen. Desshalb lässt sich auch erklären, dass, nachdem schon mehrere dieser Basen entdeckt waren, noch die Behauptung aufgestellt werden konnte, die Pflanzenbasen enthielten keinen Stickstoff. ³⁾ Erst durch genauere Analysen von Bussy ⁴⁾

¹⁾ Jahresbericht v. Berz. B. 1. S. 94.

²⁾ Jahresbericht v. Berz. B. 1. S. 100.

³⁾ Jahresbericht v. Berz. B. 1. S. 100.

⁴⁾ Jahresbericht v. Berz. B. 3. S. 170.

wurde das Vorhandensein von Stickstoff in den vegetabilischen Salzbasen konstatirt.

Die Flüchtigkeit der Mehrzahl dieser Körper, die alkalischen Eigenschaften und das Vermögen, mit Säuren krystallisirbare Salze zu bilden, deuteten auf die nahe Verwandtschaft zum Ammoniak, und es brauchte deshalb nur des Nachweises von Stickstoff, um die neuen Basen in Beziehung mit dem Ammoniak zu bringen.

Es machten sich über die Natur der vegetabilischen Salzbasen, namentlich über die Rolle, welche der Stickstoff in denselben spielt, verschiedene Ansichten geltend, aus welchen sich in der Folge zwei Theorien entwickelten, nämlich die sogenannte Ammoniaktheorie von Berzelius¹⁾ und die Amidtheorie von Liebig.²⁾ Berzelius wollte die organischen Alkaloide als gepaarte Ammoniakverbindungen aufgefasst wissen, während Liebig dieselben als Ammoniak betrachtete, indem ein Wasserstoffatom durch ein organisches Radikal ersetzt ist.

Beide Theorien hatten ihre Anhänger und Vertheidiger, doch konnten weder für die eine noch für die andere Theorie entscheidende Beweisgründe gebracht werden, da die Analyse allein nicht im Stande war, hierüber Aufschluss zu geben; erst als die Synthese weiter vorgeschritten war, konnte die Frage endgültig entschieden werden.

Beinahe gleichzeitig wurden von Wurtz, und A. W. Hofmann zwei neue Methoden entdeckt, nach welchen eine kaum übersehbare Reihe von organischen Basen künstlich dargestellt werden konnte. Wurtz³⁾ fand nämlich, dass durch Einwirkung von Kalihydrat auf die Aether der Cyan-

¹⁾ L. Lehrbuch Bd. V. 15.

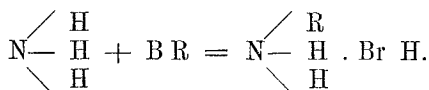
²⁾ Handwörterb. d. Chem. I. 699.

³⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI. 322.

und Cyanursäure, Kaliumcarbonat und flüchtige Basen entstehen, welche heute als Amine bezeichnet werden.

Nach dieser Methode stellte Wurtz Methyl-, Aethyl- und Amylamin dar; durch spätere Arbeiten wurde die Zahl dieser Verbindungen noch bedeutend vermehrt. Sowohl die Zersetzung selbst, als die Natur der neu dargestellten Körper sprachen zu Gunsten von Liebig's Amidtheorie.

Der Synthese von Wurtz folgte rasch eine zweite, wo möglich noch allgemeinere von A. W. Hofmann.¹⁾ Dieser erhielt nämlich durch Einwirkung der Halogenverbindungen organischer Radikale auf Ammoniak oder Abkömmlinge desselben substituirte Ammoniakverbindungen. Indem nämlich das Halogenatom seine Neigung zum Wasserstoff geltend macht, entzieht es der Ammoniakverbindung ein Atom Wasserstoff und an die Stelle des letztern tritt die freigewordene Kohlenwasserstoffgruppe. Der Vorgang lässt sich allgemein, den heutigen Anschauungen entsprechend, durch folgende Gleichung veranschaulichen:



So erhielt Hofmann²⁾, indem er Bromäethyl, Brommethyl etc. auf Anilin einwirken liess, Methylanilin, Aethylanilin, Methyläethylanilin etc.

Hofmann bewies mit dieser Arbeit, dass sich die Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak nicht nur auf ein Atom erstreckt, sondern dass sogar alle drei Atome durch organische Radikale ersetzt werden können, wodurch 3 Klassen von flüchtigen organischen Basen entstehen,

1. Amidbasen,
2. Imidbasen,
3. Nitrilbasen.

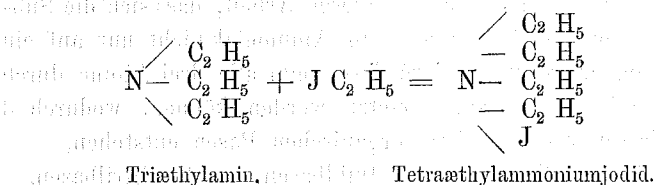
¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII. 91.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV. 117.

In die erste Klasse gehören diejenigen Ammoniakverbindungen, in denen nur ein Wasserstoffatom durch ein Radikal ersetzt ist; in die zweite Klasse die, welche 2 Radikale enthalten; in den Nitrilbasen sind alle 3 Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt.

Wenn man in Betracht zieht, dass eine sehr grosse Zahl Kohlenwasserstoffradikale möglich ist, und dass dieselbe, indem Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrogruppen eintreten, noch vervielfacht wird, so erhält man einen Begriff von der kaum übersehbaren Reihe hierher gehörender Verbindungen; und dennoch war es nicht möglich alle bekannten Basen in eine dieser drei Klassen einzureihen, namentlich waren es die direkt aus dem Pflanzen- und Thierreich stammenden Basen, welche keine so einfache Erklärung ihrer Konstitution zulassen.

Die bis jetzt beschriebenen künstlich dargestellten Basen wurden durch Untersuchungen von A. W. Hofmann um eine neue Klasse vermehrt. Wie sich Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak direkt zu Ammoniumjodid vereinigt, so vereinigen sich auch die Verbindungen der Alkyljodüre direkt mit den Nitrilbasen zu Ammoniumbasen. So erhielt A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Jodaethyl auf Triäthylamin Tetraäthylammoniumjodid.



¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVII. 253.

Fortgesetzte Versuche zeigten, dass diese Reaktion eine allgemeine ist, so dass mit Hülfe derselben eine grosse Zahl neuer Basen dargestellt werden kann.

Die Ammoniumbasen unterscheiden sich wesentlich von den andern Klassen dadurch, dass sie nicht ohne Zersetzung flüchtig sind; bei höherer Temperatur zerfallen sie unter Bildung von Nitrilbasen.

In einer Abhandlung über wasserfreie organische Säuren suchte Gerhardt¹⁾ nachzuweisen, dass sich die Mehrzahl der damals genauer untersuchten Körper von einer kleinen Anzahl der unorganischen Chemie entlehnter Typen ableiten lässt. Die vielen von A. W. Hofmann und Wurtz entdeckten Basen veranlassten ihn, für diese Körperklasse den Typus Ammoniak aufzustellen. Gerhardt nimmt aber an, dass die Eigenschaften der Derivate eines und desselben Typus nicht konstant seien, sondern dass eine Reihe von Verbindungen möglich sei, deren eines Ende mehr positive, das andere mehr negative Eigenschaften zeige. Dieser Betrachtungsweise nach müssten die unter dem Namen Aminbasen zusammengefassten Körper nur eine Seite der sich vom Ammoniak ableitenden Reihe sein und zwar die positive, und es müssten sich durch Einführung von Säureradikalen in den Ammoniakkerne Körper mit neutralen oder mehr oder weniger sauren Eigenschaften ableiten lassen.

Diese Ansicht wurde durch das Experiment bestätigt. Durch Einwirkung von Benzoyl, Cumylchlorid etc. auf kohlen-saures Ammoniak erhielten Gerhardt und Chiazzo²⁾ Benzoylamid, Cumylamid u. s. w.

Durch weitere Substitution der betreffenden Säureradikale würde man zu Amidn gelangen, in denen 2 oder

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII 174 und 296.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII. 299.

3 Wasserstoffatome substituiert sind, wodurch ebenfalls 3 Klassen von Verbindungen entstehen, welche Gerhardt primäre, sekundäre und tertiäre Amide nannte. Schon die sekundären Amide zeigen schwach saure Eigenschaften, indem sie mit Silber und Kupfer Metallsalze bilden. Die tertiären Amide reagiren deutlich sauer; eine alkoholische Lösung röthet blaues Lakmuspapier.

Obwohl Gerhardt seine Ansichten durch eine Reihe von Beispielen zu beweisen suchte, so konnte sich Wurtz¹⁾ dieser Anschauungsweise doch nicht anschliessen. Dieser wollte nämlich die grosse Klasse der organischen Basen, für deren Entdeckung er bedeutende Verdienste hatte, von dem Typus Wasser abgeleitet wissen und zwar so, dass an die Stelle des Sauerstoffs die Gruppe N H tritt; der Typus würde also sein



Obwohl Wurtz an seiner ausgesprochenen Ansicht festhielt, wurde doch Gerhardts Auffassungsweise allgemein, weil sie mehr der Natur dieser Verbindungen entsprach.

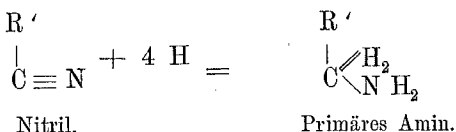
Ausser diesen bis jetzt angeführten allgemeinen Methoden zur Darstellung organischer Basen sind bis jetzt noch einige andere bekannt geworden, die zum Theil dem Theoretiker grosses Interesse bieten, zum Theil aber für die Farbenindustrie von Bedeutung sind.

Als Beispiel erster Kategorie ist die von Mendius²⁾ entdeckte Reaktion zu vermelden, nach welcher die Nitrile

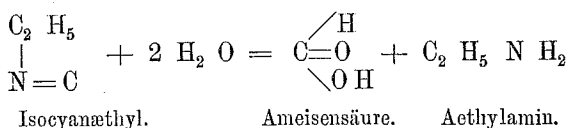
¹⁾ Jahresbericht 1853. S. 465.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. C. XXI. 129.

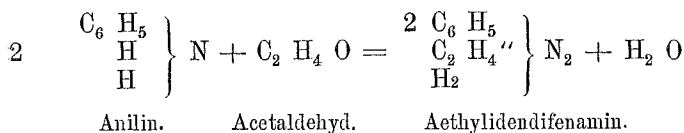
organischer Säuren unter Wasserstoffaufnahme in primäre Amine übergehen. Sie findet ihren allgemeinen Ausdruck in der Gleichung:



Für die Reindarstellung einiger primärer Amine kann die von Gautier¹⁾ sowie von Hofmann beobachtete Zersetzung der Isocyanüre durch Säuren benützt werden. So liefert z. B. Isocyanäthyl (Aethylcarbylamin) das Aethylamin nach der Gleichung.:



Weiter fand Hugo Schiff,²⁾ dass Aldehyde auf Monamine substituierend einwirken unter Bildung von Wasser und Diaminen. So wirkt Acetaldehyd auf Anilin im Sinne folgender Gleichung ein:



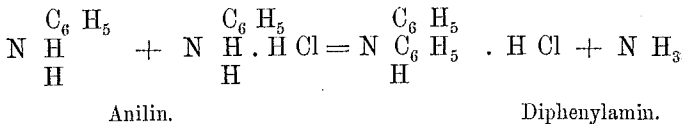
Eine für die Technik wichtig gewordene Methode, mehrfach substituirte Ammoniake zu erhalten, wurde von G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut entdeckt.

¹⁾ Jahresbericht 1867. 367.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. III. 343.

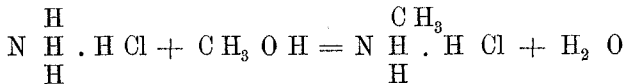
³⁾ Compt. r. 63. pg. 91.

Durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Anilin entsteht Diphenylamin:



Analog verhält sich Anilin gegen salzsaures Toluidin. Durch dieselbe Reaktion bildet sich Ditolylamin und auf derselben beruht auch der Uebergang des Anilinroths in Anilinblau, das durch Erhitzen des salzsauren Rosanilins mit Anilin bewerkstelligt wird.

Hierher gehört weiter die von Berthelot angegebene und von Weith weiter ausgeführte Methode. Berthelot¹⁾ machte nämlich die Beobachtung, dass Holzgeist auf Ammonchlorür bei höherer Temperatur substituierend einwirkt, wodurch salzsaures Methyl- und Dimethylamin entstehen, was durch nachstehende Gleichung ausgedrückt werden kann.

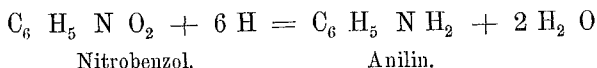


Weith²⁾ zeigte nun durch seine Untersuchungen, dass bei Anwendung eines Ueberschusses Holzgeist die Substitution eine vollständige ist. Das Berthelot'sche Princip fand in letzter Zeit vielfache Anwendung zur Darstellung der Methylaniline.

¹⁾ Ann. d. chim. et de phys. [3] Bd. 38. S. 69.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. B. VIII. 458.

Die zur Darstellung namentlich der aromatischen Basen am häufigsten angewandte und deshalb wichtigste Reaktion ist diejenige, welche auf der Reduktion der Nitrokörper beruht. Die Wirkung aller vorgeschlagenen Reduktionsmittel beruht darauf, dass dieselben Wasserstoff frei machen, der im status nascendi theils der Nitrogruppe den Sauerstoff entzieht, theils an die Stelle des letztern tritt, wie es z. B. durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Schon im Jahre 1842 machte Zinin¹⁾ die Entdeckung, dass Nitrokörper durch Schwefelammonium in alkoholischer Lösung reduziert werden. Die Reduktion geht aber sehr langsam vor sich und ist oft eine unvollständige. A. W. Hofmann²⁾ fand, dass diese rascher herbeigeführt werden kann durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, während Wöhler³⁾ die arsenige Säure als Reduktionsmittel empfahl. Energischer als alle angeführten Mittel wirkt nach Lautemann⁴⁾ Zinn und con. Salzsäure, eine Mischung, die sich hauptsächlich zur Reduktion mehrfach nitrirter Körper eignet.

In der Technik hat das zuerst von Béchamp⁵⁾ angegebene Verfahren, mittelst Eisen und Essigsäure zu reduzieren, vielfache Anwendung gefunden, namentlich wird dasselbe fast ausschliesslich bei der Darstellung des Anilins angewandt.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV. 283.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LV. 201.

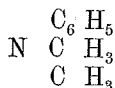
³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CII. 127.

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV. 1.

⁵⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII. 401.

Eine Verbindung, welche aus dem Nitrobenzol unter Kombinirung der beiden letzten Methoden erhalten wird, ist das

Dimethylanilin



Diese Base hat in neuester Zeit in der Farbenindustrie eine grosse Bedeutung erlangt und die Arbeit, die ich in Folgendem mittheile, bezieht sich auf diesen Körper. Doch bevor ich zur Darstellung meiner eigenen Versuche übergehe, will ich eine kurze Entwicklungsgeschichte dieses Körpers geben.

Wie oben schon erwähnt, erhielt A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin ein einfach methylirtes Anilin, wobei er bemerkt, dass er nicht versucht habe, das Dimethylanilin darzustellen.

Gestützt auf Untersuchungen von E. Kopp,²⁾ welcher nachgewiesen hatte, dass durch Einführung von Alkoholradikalen in's Rosanilin ein violetter Farbstoff entsteht, gelangte Lauth zu der Entdeckung,³⁾ dass derselbe Farbstoff durch Oxydation methylirter Aniline erhalten werden kann. Diese Thatsache, welche einen grossen Umschwung in der Farbentechnik hervorrief, hatte die fabrikmässige Darstellung des Dimethylanilins zur Folge. Da aber die Darstellung desselben mittelst Jodmethyl eine kostspielige war, so musste man sich nach einer billigeren Methode umsehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV. 150.

²⁾ Compt. r. 52. pg. 363.

³⁾ Répertoire de chimie appliquée. 1861. pag. 345.

Eine solche verdankt man Bardy, welcher, gestützt auf Berthelots Angaben, salzsaures Anilin und Methylalkohol bei höherer Temperatur auf einander einwirken liess, wodurch er, je nach dem Verhältniss des angewandten Holzgeistes zum Anilin, einfach oder zweifach methyirte Aniline erhielt.

Das auf diese Weise dargestellte Dimethylanilin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 192° siedet.

Wissenschaftliche Untersuchungen über diese Verbindung sind erst seit dem Jahre 1872 veröffentlicht worden.

So hat Krell¹⁾ Chlor und Nitroderivate des Dimethylanilins dargestellt, während Hofmann²⁾ die Farbenabkömmlinge desselben einer eingehenden Untersuchung unterwarf.

Von hervorragendem theoretischem Interesse ist die von Baeyer und Caro³⁾ gemachte Entdeckung des Nitrodimethylanilins geworden. Durch Einwirkung von Amylnitrit auf salzsaures Dimethylanilin erhielten sie Nitrodimethylanilin, welches sich durch verdünnte Natronlauge glatt in Nitrosophenol und Dimethylamin spaltet, wodurch eine neue Quelle für das so schwer erhältliche Dimethylamin entdeckt war. Da aber die Darstellung des Nitrosodimethylanilins etwas umständlich ist, so glaubte Herr Prof. Weith durch Einführung anderer negativer, z. B. Brom- oder Nitrogruppen in das Dimethylanilin die Spaltbarkeit des Moleküls ebenfalls zu begünstigen und veranlasste mich desshalb, einige Derivate darzustellen.

Obwohl sich in der Folge die ausgesprochene Vermuthung nicht bestätigte, so schien es doch nicht ohne

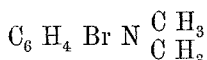
¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. V. 878.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. VI. 352.

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. VII. 809.

Interesse, einige Derivate des Dimethylanilins näher zu untersuchen.

Monobromdimethylanilin.



Brom wirkt auf reines Dimethylanilin sehr energisch ein und es entstehen dabei neben mehrfach substituirtten Körpern schmierige Massen, die eine Reindarstellung der Derivate, wenn nicht unmöglich machen, so doch bedeutend erschweren. Ich musste mich desshalb nach einem geeigneten Verdünnungsmittel umsehen. Als solches erwies sich in der Folge der Eisessig höchst vortheilhaft.

20 Gr. Dimethylanilin wurden in 80—100 Gr. Eisessig gelöst und unter Abkühlung die berechnete Menge Brom in kleinen Quantitäten eingetragen. Die Masse erwärmte sich dabei ziemlich stark. Nachdem dieselbe mit viel Wasser verdünnt war, wurde durch Natronlauge ein grauer krystallinischer Körper ausgefällt. Derselbe wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen, abgepresst und dann mit Wasserdämpfen destillirt. Es giengen hiebei ölige Tropfen über, die bald zu einer blendend weissen Masse erstarrten, welche leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich den Körper in silberweissen glänzenden Blättchen. Derselbe erwies sich als einfach gebromtes Methylanilin. Das lästige und zeitraubende Destilliren mit Wasserdämpfen kann vermieden werden, indem man das Rohprodukt in Salzsäure löst, wobei die schmierigen Massen meist ungelöst zurückbleiben; aus dem Filtrat fällt Natronlauge den Körper ziemlich rein aus.

Anstatt bei der Darstellung dieses Körpers die berechnete Menge Brom abzuwägen, kann man auch einfach Brom eintragen, bis die anfangs grünlich gefärbte Flüssigkeit braun erscheint. Das Auftreten dieser braunen Farbe rührt zwar nicht von freiem Brom her, sondern ist der Entstehung eines höher bromirten Körpers zuzuschreiben. Um die belästigenden Bromdämpfe einigermaßen zu vermeiden, löst man am besten das Brom in Eisessig.

Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute ist beinahe die theoretisch für Monobromdimethylanilin berechnete.

A n a l y s e n :

- I. 0,260 Gr. der getrockneten Substanz ergaben:
0,2428 Gr. Bromsilber
- II. 0,2317 Gr. der Substanz ergaben:
0,219 Gr. Bromsilber.

Die Formel $C_6 H_4 Br N (CH_3)_2$

verlangt:	gefunden:
Brom 40,00 %	I. 39,73 %
	II. 40,22 %

Das Monobromdimethylanilin löst sich in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln leicht umkrystallisiren. Den Schmelzpunkt fand ich bei verschiedenen Krystallisationen bei je 55°.

Monobromdimethylanilin lässt sich ohne Zersetzung destilliren; es siedete völlig konstant bei 247°, bei 722^{mm} Barometerstand.

Die basischen Eigenschaften des Dimethylanilins werden durch den Eintritt von einem Bromatom nicht aufgehoben; das einfach gebromte Derivat bildet mit Säuren leicht

lösliche, zerfliessliche Salze. Ich stellte das salzsaure Salz dar durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung der Basis, wobei sich das Salz breiartig ausscheidet. Nachdem dasselbe längere Zeit über Kalk getrocknet worden war, löste es sich in reinem Wasser erst auf Zusatz eines Tropfens Säure vollständig klar auf; das Salz muss demnach nicht sehr beständig sein, sondern beim blossen Stehen einen Theil seiner Säure abgeben, was auch durch eine Salzsäurebestimmung bestätigt wurde.

0,735 G. salzsaures Salz ergaben:

0,422 G. Ag Cl.

Die Formel $C_6 H_4 Br N (C H_3)_2 H Cl$

verlangt:

berechnet:

Cl: 15,01 %

14,20 %

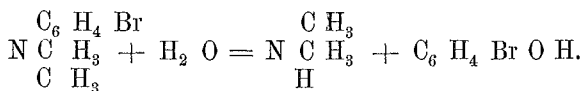
Versetzt man eine salzsaure Lösung des Monobromdimethylanilins mit Platinchlorid, so erhält man ein orange-farbenes körnig-krystallinisches Platindoppelsalz.

0,2048 Gr. bei 80° getrocknetes Platindoppelsalz ergaben 0,0493 % Platin = 24,07 %

$2 (C_6 H_4 Br N \begin{matrix} C H_3 \\ C H_3 \end{matrix} . H Cl) + Pt Cl_4$ verlangt 24,29 %.

Spaltung des Monobromdimethylanilins.

Wenn das Monobromdimethylanilin sich gegen verdünnte Natronlauge ähnlich verhalten sollte wie das Nitrosodimethylanilin, so müsste es sich im Sinne folgender Gleichung in Bromphenol und Dimethylamin spalten



Um die Spaltung zu bewirken, beobachtete ich genau die Angaben, welche A. Baeyer¹⁾ über die Spaltung des Nitrosodimethylanilins macht.

90 Theile Wasser wurden mit 10 Theilen Natronlauge von 1,25 sp. G. in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt und dann unter Lüftung des Stopfens 2 Theile der Base in kleinen Quantitäten eingetragen. Die austretenden Gase wurden durch verdünnte Salzsäure geleitet. Nach längerem Kochen fand sich der grösste Theil der Substanz im Rückflusskühler verdichtet und konnte sowohl an der Struktur als durch den Schmelzpunkt und übrigen Eigenschaften als unverändertes Monobromdimethylanilin erkannt werden.

Ein Theil der verdünnten vorgelegten Salzsäure wurde mit Natronlauge erhitzt, wobei durchaus kein Geruch nach Dimethylanilin wahrzunehmen war. Ein anderer Theil mit reiner Natronlauge neutralisirt und mit Nessler'schem Reagens versetzt, blieb vollständig klar. Die grosse Quantität der unzersetzten Substanz, noch mehr aber die völlige Abwesenheit von Dimethylanilin in der vorgelegten Salzsäure beweisen, dass eine Spaltung beim Kochen mit Natronlauge nicht stattgefunden hat.

Weitere Versuche unter Anwendung von Natronlauge verschiedener Concentration führten zu demselben negativen Resultate.

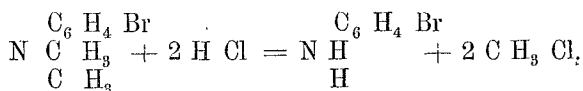
Ich versuchte nun noch die Abspaltung von Dimethylanilin durch con. Salzsäure zu bewirken. Zu diesem Zwecke wurden ca. 10 Gr. Monobromdimethylanilin am Rückflusskühler mehrere Stunden erhitzt. Nachdem die Masse mit Wasser verdünnt, und durch Natronlauge alkalisch

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. VII. 963.

gemacht worden war, gingen beim Destilliren mit den Wasserdämpfen ölige Tropfen über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrten und die leicht als unverändertes Monobromdimethylanilin nachgewiesen werden konnten. Dimethylamin liess sich nicht nachweisen.

Da sich das Monobromdimethylanilin nicht in oben angedeuteter Weise zersetzte und somit kein Bromphenol erhalten wurde, in welchem man die Stellung des Bromatoms im Benzolkern hätte nachweisen können, so musste man, um die Stellungsfrage zu entscheiden, den vorliegenden Körper in anderer Weise zu zerlegen suchen.

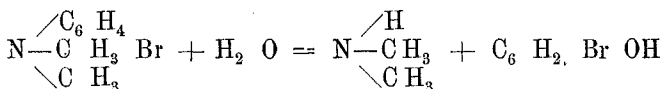
Gestützt auf Beobachtungen von Lauth ¹⁾, nach welchen manchen Aminbasen mittelst Salzsäure bei höherer Temperatur die Alkoholradikale entzogen werden können, suchte ich das Monobromdimethylanilin durch Entziehung der beiden Methylgruppen in Bromanilin überzuführen, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht werden könnte.



Zu diesem Zwecke wurden ca. 2 Gr. Substanz mit con. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr während mehreren Stunden auf 180 — 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck, das austretende Gas brannte mit grünlicher Flamme und verhielt sich überhaupt wie Chlor-methyl. Der Röhreninhalt zeigte nach Zusatz von Natron-lauge deutlich den Geruch nach Dimethylamin, doch erhielt ich zu wenig davon, um mittelst einer Platinbestimmung im Platindoppelsalz die Bildung desselben zu

¹⁾ Compt. r. Bd. 76. S. 1210.

konstatiren. Die Bildung von Dimethylamin würde, bei gleichzeitiger Entstehung von Bromphenol, ihren Ausdruck in der Gleichung:



finden.

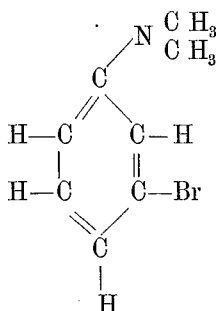
Die Reaktionsmasse mehrerer Röhren wurde mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Ein Theil blieb als schmierige Masse im Kölbchen zurück, während sich in der Vorlage ölige Tropfen ansammelten. Diese wurden, um sie zu reinigen, nochmals mit Wasserdämpfen destillirt, dann vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet.

In einer Kältemischung erstarrte das so erhaltene Oel genau bei 16°; der Schmelzpunkt liegt bei derselben Temperatur. Bei der Destillation desselben stieg das Thermometer rasch bis auf 240° und blieb da konstant, bis sich die Masse unter Blaufärbung zersetzte. Diese und andere Eigenschaften lassen die ölförmige Basis als Metabromanilin erscheinen.

Durch die Untersuchungen von Wurster und Grubemann¹⁾ ist die Konstitution aller 3 möglichen Monobromaniline festgestellt. Dieselben erhielten durch Reduktion des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols ein Bromanilin, das bei 16° erstarrte und bei 241° unzersetzt übergeht. Mittelst Ueberführung in Dibrombenzol wurde bewiesen, dass dasselbe unzweifelhaft der Metareihe angehört.

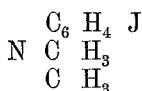
Demnach müsste die Konstitution des Monobromdimethylanilins durch folgende Formel dargestellt werden:

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. VII. 416.



Da die wässrige Salzsäure, wie aus der Entstehung von Dimethylamin hervorgeht, eine mehrfache Spaltung zur Folge hatte, so wurde der Versuch mit getrocknetem Salzsäuregas wiederholt. In einem dünnwandigen Cylinder wurden mehrere Gramm Monobromdimethylanilin im Oelbade auf 180° erhitzt und mehrere Stunden lang Salzsäuregas durchgeleitet. Das entweichende Gas brannte mit grünlicher Flamme und liess sich leicht als Chlor-methyl nachweisen. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Cylinders dunkel gefärbt und gab beim Destilliren mit Wasserdämpfen eine noch geringere Ausbeute an Brom-anilin als der Inhalt der zugeschmolzenen Röhren.

Monojoddimethylanilin



Es liess sich erwarten, dass Jod auf Dimethylanilin nicht so energisch einwirkt wie Brom und es wurde deshalb, um das Jodsubstitutionsprodukt zu erhalten, das Jod direkt mit dem Dimethylanilin zusammengebracht. Da

aber bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintrat, wurde, um eine solche zu begünstigen, die Masse auf dem Wasserbade schwach erwärmt, wobei sich dann nach und nach ein schön violetter, in Alkohol leicht löslicher Körper bildete; das Auftreten von Jodwasserstoff, welcher mit Silbernitrat nachgewiesen wurde, war ein Beweis, dass das Jod substituierend eingewirkt hatte; wahrscheinlich fand aber dabei noch ein weitergehender Prozess statt, der eine Reindarstellung des Monojoddimethylanilins unmöglich machte. In alkoholischer Lösung scheint Jod auf Dimethylanilin auch bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht einzuwirken, ebenso verhält sich, wie zu erwarten war, eine Eisessiglösung.

Löst man dagegen Jod in Schwefelkohlenstoff und setzt dann Dimethylanilin zu, so findet eine schwache Erwärmung statt; beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt eine weisse, blättrige Krystallmasse zurück, die sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren lässt.

Um den Körper vollständig zu reinigen, wurde derselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der filtrirten Lösung mittelst Natronlauge wieder ausgefällt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der so gereinigte Körper zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Monobromdimethylanilin. Die Substanz schmilzt bei 79° zu einer völlig farblosen klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Analyse:

0,2014 Gramm der getrockneten Substanz ergaben:

0,1919 Gr. Jodsilber.

Die Formel $C_6 H_4 J N (C H_3)_2$

verlangt:

Jod 51,42 %.

gefunden:

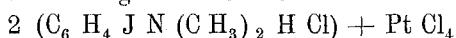
51,49 %.

Das Monojoddimethylanilin ist basischer Natur, in Säuren löst es sich leicht und bildet mit Platinchlorid ein krystallisirendes Platindoppelsalz.

Analyse:

0,254 Gramm getrocknetes Platindoppelsalz ergab:
0,052 Gramm Platin.

Die Verbindung von der Formel



verlangt:

gefunden:

Pt. 21,77 %.

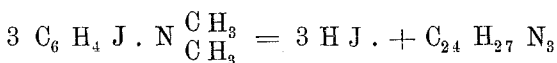
Pt. 21,73 %.

Durch Natronlauge von verschiedener Konzentration lässt sich das Monojoddimethylanilin nicht zersetzen.

Während das Monobromdimethylanilin sich an der Luft durchaus nicht verändert und sich sogar ohne Zersetzung destilliren lässt, färbt sich das analoge Jodsubstitutionsprodukt, der Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit hläulich, beim blossen Erwärmen für sich geht das vorher völlig farblose Joddimethylanilin fast momentan unter lebhafter Reaktion in eine dunkelviolette Masse über, die sich in Alkohol mit prachtvoll violetter Farbe auflöst, und die in Bezug auf Nuance und Intensität der Färbung die grösste Aehnlichkeit mit dem Methylviolett zeigt. Nimmt man mit Graebe¹⁾ an, dass das eine der von Hofmann und Girard²⁾ charakterisirten methylylirten Rosaniline als tetramethylylirtes Rosanilin aufzufassen sei, so stellt sich in der That in den empirischen Formeln eine nahe Beziehung zwischen dem Farbstoff und dem Joddimethylanilin heraus, welche ihren Ausdruck in folgender Gleichung findet:

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 179. S. 189.

²⁾ Ber. d. D. chem. Gesch. 2. S. 440.

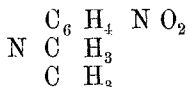


Joddimethylanilin.

Tetramethylrosanilin.

Der gebildete Jodwasserstoff würde sich ganz oder theilweise mit dem entstehenden tetramethylirten Rosanilin vereinigen. Würde eine solche Umwandlung stattfinden, so müssten selbstverständlich zwei der sechs Methylgruppen eine ähnliche Wanderung im Molekül vollziehen, wie sie uns Hofmann ¹⁾ gelegentlich der Bildung von Toluidin aus Methylanilin u. s. w. kennen gelehrt hat.

Mononitrodimethylanilin.



Rauchende Salpetersäure wirkt auf reines Dimethylanilin noch viel energischer ein als Brom, und es entstehen dabei leicht kleine Explosionen.

Um das Mononitrodimethylanilin zu erhalten, löste ich das Dimethylanilin in seinem 12—15fachen Gewichte Eisessig und trug die berechnete Menge Salpetersäure in kleinen Quantitäten ein. Bei dieser Verdünnung scheint die Salpetersäure anfangs gar nicht einzuwirken und erst wenn annähernd die berechnete Menge zugesetzt ist, findet auf einmal unter starker Erwärmung eine sehr rasch verlaufende Reaktion statt. Beim Erkalten krystallisirt das Substitutionsprodukt in gelben Nadeln aus, die aber meist durch schmierige Massen verunreinigt sind. Die Abscheidung wird durch Verdünnung mit Wasser vervollständigt.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. VII. 526.

Um die so rasch verlaufende Reaktion zu mässigen, erwärmte ich das in Eisessig gelöste Dimethylanilin auf dem Wasserbade und trug in langen Zwischenräumen die Säure in kleinen Quantitäten ein, indem ich erwartete, dieselbe werde bei dieser Temperatur sofort in Reaktion treten. Diese tritt aber auch in diesem Falle erst ein, wenn annähernd die berechnete Menge Säure zugesetzt ist.

Den durch Wasser vollständig ausgeschiedenen Körper suchte ich analog dem Bromsubstitutionsprodukt durch Destilliren mit Wasserdämpfen zu reinigen; es gingen hierbei aber nur Spuren eines gelblich gefärbten Körpers über, und ich musste deshalb die erhaltene schmierige Reaktionsmasse auf eine andere Weise zu reinigen suchen. Kocht man die alkoholische Lösung mit reiner Thierkohle, so scheiden sich beim Erkalten der concentrirten Lösung lange, gelbe Nadeln aus, welche aber gewöhnlich durch einen zinnoberrothen Körper verunreinigt sind, und von dem sie sich mittelst Umkrystallisiren aus Alkohol nur schwer trennen lassen. Da die rothe Substanz in Alkohol schwerer, in Benzol aber leichter löslich ist als die Nitroverbindung, so kann letztere durch abwechselndes Umkrystallisiren aus diesen beiden Lösungsmitteln leicht rein erhalten werden.

Die gereinigte Substanz stellt lange stahlblauglänzende Nadeln dar, die bei 163° schmelzen.

Analysen:

- I. 0,2318 Gr. der gereinigten Substanz ergaben:
0,494 Gr. Kohlensäure
0,1256 Gr. Wasser.
- II. 0,2197 Gr. Substanz ergaben:
0,4688 Gr. Kohlensäure
0,1219 Gr. Wasser.

Die Formel $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$

verlangt:

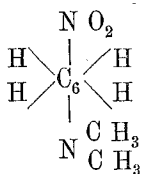
gefunden:

		I.	II.
Wasserstoff	6,02 %	6,03 %	6,17 %
Kohlenstoff	57,83 %	58,11 %	58,19 %

Der Eintritt der Nitrogruppe ins Dimethylanilin hebt dessen basische Eigenschaften vollständig auf und es gelang mir nicht weder einfache Salze noch das Platindoppelsalz darzustellen. In heisser Salzsäure löst es sich und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus, denn die auf diese Weise erhaltenen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt bei 163° ; digerirt man sie mit Ammoniak, so bleibt die Flüssigkeit auf Zusatz von Silbernitrat vollständig klar.

C. Schraube ¹⁾ erhielt durch Oxydation des Nitrosodimethylanilins mittelst Kaliummanganat ein Mononitrodimethylanilin, das bei 169° schmilzt, und das basische Eigenschaften besitzt, indem es mit Säuren krystallisirende Salze bildet.

Dem von Schraube beschriebenen Nitrodimethylanilin kömmt wahrscheinlich die Konstitution



zu, d. h. die Nitrogruppe und der Rest $N(CH_3)_2$ befinden sich in der Para- (1.4) Stellung. Das Schraubesehe Nitrodimethylanilin entsteht durch Oxydation des Nitrosodimethylanilins; letzteres liefert aber beim Behandeln mit

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. B. VIII. S. 620.

Natronlauge ein Nitrosophenol, ¹⁾ welches der Para-(1,4) Reihe angehört, da es sich durch Oxydationsmittel in das bei 114° schmelzende Paranitrophenol ²⁾ umwandeln lässt.

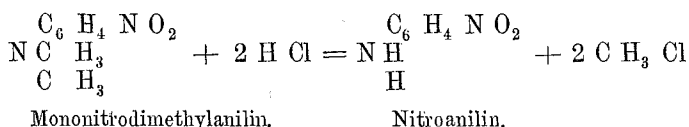
Die geringe Differenz im Schmelzpunkt der von Schraube und der von mir dargestellten Verbindung, welche zum Theil der Verschiedenheit der angewandten Thermometer, zum Theil einer geringen Verunreinigung der Substanz zugeschrieben werden könnte, würde zu der Vermuthung Anlass geben, die beiden besprochenen Mononitrodimethylaniline seien identisch, da aber das eine basische Eigenschaften besitzt, während diese dem andern vollständig abgehen, so musste man annehmen, man habe es hier mit zwei isomeren Körpern zu thun und ich suchte desshalb die Stellung in dem von mir beschriebenen Körper zu bestimmen.

Da sich die Nitroverbindung in vielen Beziehungen dem Nitrosokörper ähnlich verhält, so erwartete ich, dass sich diese Verbindung gegen Natronlauge ähnlich verhalte, wie das Nitrosodimethylanilin. Der Versuch wurde in derselben Weise angestellt, wie er bei Monobromdimethylanilin beschrieben ist. Aber auch nach zweistündigem Kochen war nicht eine Spur von Dimethylamin nachzuweisen.

Um diestellungsfrage zu entscheiden, suchte ich den Körper durch Eliminirung der beiden Methylgruppen mittelst Salzsäure nach Lauths Methode in ein Mononitroanilin überzuführen, um dasselbe mit den bekannten zu vergleichen. Die Reaktion wurde im Sinne nachstehender Gleichung erwartet:

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. B. VII. S. 811.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. B. VII. 965.



Nach etwa 15stündigem Durchleiten von getrocknetem Salzsäuregas durch 5 Gramm im Oelbad auf 180—200° erhitzte Substanz schien die Bildung von Chlormethyl ihr Ende erreicht zu haben. Das Reaktionsprodukt erstarrte beim Erkalten zu einer dunklen harzartigen Masse. Alle Versuche, daraus Mononitroanilin zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Die Bildung von Chlormethyl macht es wahrscheinlich, dass die Reaktion im Sinne oben angeführter Gleichung verläuft, das dabei sich bildende Nitroanilin muss sich aber unter Bildung von Schmierem zersetzen.

Da ich auch durch Erhitzen der Substanz im zugschmolzenen Rohr nicht zu einem Mononitroanilin gelangte, so musste, um die Konstitution des vorliegenden Körpers festzustellen, eine andere Methode gewählt werden.

Ich versuchte desshalb die Nitrogruppe zu reduciren, um derart zu einem dimethylirten Phenylendiamin zu gelangen. Durch Elimination der beiden Methylkomplexe konnte man die Bildung eines Phenylendiamins erwarten und durch dessen Vergleichung mit den 3 bekannten isomeren Modifikationen war ein Schluss auf die Konstitution der ursprünglichen Nitroverbindung möglich. Es lässt sich in der That die Nitrogruppe des Nitrodimethylanilins leicht amidiren.

Das Mononitrodimethylanilin verhält sich gegen Reduktionsmittel analog den andern Nitroverbindungen. Löst man dasselbe in Salzsäure und trägt allmählig Zinn in die Flüssigkeit ein, so findet eine stürmische von lebhafter Erwärmung begleitete Reaktion statt. Beim starken Ein-

dampfen der farblosen Reduktionsmasse erstarrt dieselbe krystallinisch, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ein in Würfeln krystallisirendes Zinndoppelsalz.

Analyse:

0,999 Gr. der getrockneten Substanz ergaben:

0,381 Gr. Zinnoxid.

Die Formel $C_6 H_4 \begin{matrix} N H_2 \\ \diagdown \\ N (C H_3)_2 \end{matrix} \cdot 2 H Cl + Sn Cl_2$

verlangt:

Zinn 29,65 %.

gefunden:

30,05 %.

Nachdem alles Zinn durch Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt worden war, krystallisirten aus der salzsauren Lösung des Reduktionsproduktes kleine, weisse, sehr leicht zerfliessliche Blättchen. Beim vollständigen Verdunsten der Flüssigkeit erstarrte das Ganze zu einer bräunlich gefärbten, strahligen Masse, welche, der Luft ausgesetzt, sehr rasch Wasser anzieht und dabei zerfliesst.

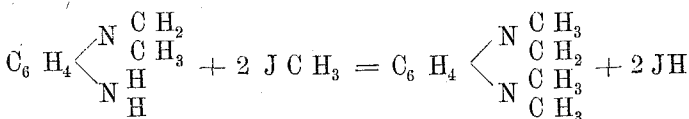
Eine Salzsäurebestimmung gab mit der Formel des salzsauren Amidodimethylanilins

$C_6 H_4 \begin{matrix} N H_2 \\ \diagdown \\ N (C H_3)_2 \end{matrix} \cdot 2 H Cl$ annähernd übereinstimmenden

Werth.

Die salzsaure Lösung des Amidodimethylanilins ist farblos. Die schwächsten Oxydationsmittel, wie z. B. wässrige Eisenchloridlösung, bewirken darin eine intensive, prächtig rothe bis violette Färbung. Auch Platinchlorid ruft eine ähnliche Färbung hervor, offenbar von einer tiefer greifenden Veränderung herrührend. Es blieben deshalb die Versuche zur Darstellung eines Doppelsalzes erfolglos.

Versetzt man das salzsaure Amidodimethylanilin mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers die Base als ein gefärbtes Oel, welches sich scheinbar ohne Zerzetzung destilliren lässt. Das Destillat, welches anfangs eine klare, farblose Flüssigkeit darstellt, färbt sich sehr bald braun und geht nach kurzer Zeit in eine schmierige, dickflüssige Masse über. Bei diesen Eigenschaften ist eine Reindarstellung der Basis mir nicht gelungen. Die Verbrennung der destillirten Substanz ergab deshalb mit der Theorie nicht völlig übereinstimmende Resultate. Es musste deshalb die Natur der Verbindung anderweitig festgestellt werden und es konnten, unter der Voraussetzung, dass sie wirklich ein Dimethylamidoanilin (Dimethylphenylendiamin) sei, zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden. Entweder musste man versuchen, die beiden Methylgruppen nach dem Verfahren Lauths durch Wasserstoff zu ersetzen, wodurch der Körper in ein Phenylendiamin übergeführt würde, oder man konnte durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidodimethylanilin die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methyl substituiren, wodurch ein Tetramethylphenylendiamin erhalten werden müsste. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Amidodimethylanilin.

Tetramethylphenylendiamin.

Durch vollständiges Methyliren der 3 bekannten isomeren Phenylendiamine würde man zu 3 isomeren Tetramethylphenylendiaminen gelangen, von denen eines mit dem aus Amidodimethylanilin erhaltenen identisch sein müsste, wodurch diestellungsfrage des letztern entschieden sein würde.

Dass die Methylierung der Phenylendiamine möglich ist, hat schon Hofmann nachgewiesen, indem er Tetraphenylendiamin und sogar Pentaphenylendiammoniumjodid und Hexamethylphenylendiammoniumjodid darstellte durch abwechselndes Behandeln der Phenylendiamine mit Methyljodid und Siberoxyd. Da aber diese Methode etwas umständlich ist, wurde der zuerst angeführte Weg eingeschlagen.

Durch das auf 180° erhitzte salzsaure Amidodimethylanilin wurde getrocknetes Salzsäuregas geleitet; es entwickelten sich Ströme von Chlormethyl, welches durch seine Eigenschaften leicht als solches nachzuweisen war. Nachdem die Einwirkung beendigt war, wurde die etwas dunkelgefärbte Reaktionsmasse in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Schwefelsäure fällte aus der Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der seinem Schwefelsäuregehalt nach, sich als ein Phenylendiaminsulfat erwies.

Analyse:

0,172 Gr. der Substanz ergaben:

0,1938 Gr. Bariumsulfat.

Die Formel $C_6 H_4 (N H_2)_2 H_2 S O_4$

verlangt:

gefunden:

Schwefelsäure 47,57 %.

47,38 %.

Bekanntlich existiren 3 isomere Phenylendiamine, deren Konstitution mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt ist. Das eine schmilzt bei 63° und gehört nach den Untersuchungen von Wurster ¹⁾ nicht wie früher behauptet wurde der Para-, sondern der Metareihe an.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVI. S. 167.

Griess und Salkowski zeigten, dass das bei 99° schmelzende Phenylendiamin der Orthoreihe angehören muss, weil es aus 2 Diamidibenzoësäuren erhalten wird, denen die Stellung 1, 2, 3 und 1, 3, 4 (Carboxyl an 1) zukömmt.

Durch die Stellung dieser beiden Phenylendiamine ist die des dritten bei 140° schmelzenden indirekt bewiesen, indem dasselbe nur die Parastellung besitzen kann, welche auch seinem relativ hohen Schmelzpunkt entspricht. Das Paraphenylendiamin ist bekanntlich dadurch charakterisirt, dass es sich durch Oxydationsmittel mit Leichtigkeit in Chinon, welchem wohl allgemein die Parastellung zuerkannt wird, verwandelt.

Um aus dem von mir erhaltenen schwefelsauren Phenylendiamin die Base zu isoliren, wurde die Lösung desselben mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen harzartigen Körper, aus dem beim Erhitzen schöne, weisse Blättchen sublimirten, die den Schmelzpunkt bei 139° zeigten.

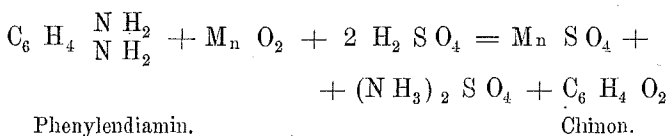
Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit Eisenchloridlösung, bildeten sich reichliche Mengen von Chinon, das durch seine charakteristischen Eigenschaften leicht kenntlich war.

Diese Thatsachen beweisen, dass die aus dem Reduktionsprodukt des Nitrodimethylanilins entstehende Base Paraphenylendiamin ist. Da die Umwandlung der Nitroverbindung in dasselbe ohne Anwendung hoher Temperaturen bewirkt wurde, so kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass dem Nitrodimethylanilin die Parastellung zukömmt.

Ein weiterer Beweis hiefür liefert die Oxydation des

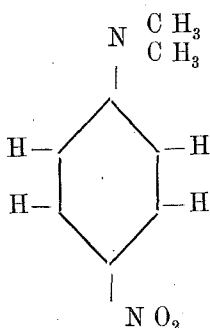
Amidodimethylanilins selbst, welches ebenfalls mit der grössten Leichtigkeit in Chinon übergeführt werden kann. Als nämlich das Amidodimethylanilin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, trat deutlicher Chinongeruch auf. Bei einem wiederholten Versuch, der mit circa 1 Gramm Substanz angestellt wurde, destillierte mit Wasserdämpfen ein gelber Körper über, der sich leicht als Chinon nachweisen liess. Selbst sehr gelind wirkende Oxydationsmittel wie Eisenchlorid verwandeln beim Sieden das Amidodimethylanilin in Chinon. Die vorher erwähnte prächtige Färbung, welche Eisenchlorid in der Lösung der Basis hervorbringt, verschwindet beim Erhitzen und es tritt dann ein heftiger Chinongeruch auf.

Die Oxydation des Phenylendiamins wird gewöhnlich durch die Gleichung:



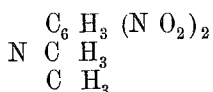
dargestellt. Ist dieselbe richtig, so ist zu erwarten, dass bei Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Dimethylphenylendiamin neben schwefelsaurem Ammoniak eine äquivalente Menge von schwefelsaurem Dimethylamin entsteht; ich werde die Nachweisung desselben, im Besitze grösserer Quantitäten, versuchen.

Da also das Amidodimethylanilin durch Oxydation in Chinon übergeführt wird und durch Entziehung der beiden Methylgruppen in das bei 140° schmelzende Phenylendiamin verwandelt werden kann, so gehört es jedenfalls der Parareihe an und dem Mononitrodimethylanilin würde demnach folgende Konstitution zukommen:



Da das von Schraube ¹⁾ durch Oxydation des Nitrosodimethylanilins erhaltene Nitrodimethylanilin aus oben schon erwähnten Gründen der Para- (1,4) Reihe angehört, so muss es deshalb mit dem von mir dargestellten identisch sein und es lässt sich vielleicht die Differenz zwischen meinen Beobachtungen und denen Schraube's darauf zurückführen, dass letzterer die Löslichkeit der Nitroverbindung in con. Salzsäure für Salzbildung und die wieder auskrySTALLISIRTE unveränderte Substanz für das Chlorhydrat nahm.

Dinitrodimethylanilin.



Die Darstellung dieses Körpers ist schwieriger als die der vorhergehenden. Ich gelangte zu demselben, indem ich die berechnete Menge con. Salpetersäure in eine Auflösung von 1 Theil Dimethylanilin in 6—7 Theilen Eisessig eintrug. Die Säure wirkt auch bei guter Abkühlung sehr energisch ein und es kann hiebei die Bildung

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. VIII. 620.

von Schmierem nicht vermieden werden. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkokol erhält man den Körper in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 76—77° schmelzen und beim Verbrennen verpuffen, wesshalb die Elementaranalyse in einer zugeschmolzenen Röhre ausgeführt werden musste.

Analyse:

0,2059 Gr. der ausgetrockneten Substanz ergaben:

0,342 Gr. Kohlensäure

0,0836 Gr. Wasser.

Die Formel $C_6 H_3 (N O_2)_2 N (C H_3)_2$

verlangt:

gefunden:

Kohlenstoff 45,49 %

45,30 %

Wasserstoff 4,26 %

4,51 %

Es sind bis jetzt zwei Dinitrodimethylaniline bekannt. Das eine wurde von Krell ¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Xylidin in rhombischen bei 105° schmelzenden Blättchen erhalten, während Schraube ²⁾ aus dem Mononitrodimethylanilin durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein in grossen gelben Nadeln krystallisirendes Dinitrodimethylanilin erhielt, das bei 78½° schmilzt. Die geringe Schmelzpunktdifferenz, sowie die Krystallform machen es wahrscheinlich, dass dasselbe mit dem von mir dargestellten identisch ist.

Versuche zur Darstellung von Monomethylanilin.

In neuerer Zeit hat das Monomethylanilin ein besonderes Interesse erlangt. Bekanntlich wurde diese Verbindung schon im Jahre 1850 von Hofmann ³⁾ durch Ein-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. V. S. 879.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. VIII. 621.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII. 150.

wirkung von Jodmethyl auf Anilin dargestellt. Seit nun das Dimethylanilin, das bekanntlich durch Methyliren des Anilins mittelst Holzgeist und Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellt wird, in der Technik eine besondere Wichtigkeit erlangt hat, wurden vielfach Versuche angestellt durch theilweises Methyliren des Anilins nur ein Wasserstoffatom durch Methyl zu ersetzen, die aber bis jetzt nicht den gewünschten Erfolg hatten.

Da mir durch die Güte des Herrn Dr. Kern in Offenbach eine grössere Quantität Dimethylanilin zu Gebote stand, das sich durch die Analyse als chemisch rein erwies, so wurden einige Versuche angestellt, um in einem, dem obigen Princip entgegengesetzten Sinne zum einfach methylirten Anilin zu gelangen, in dem erwartet werden konnte, dass durch theilweise Entmethylirung das Monomethylanilin entstehe.

Die Versuche stützten sich auf die schon erwähnten Beobachtungen von Lauth, ¹⁾ nach welchen vielen Aminbasen durch Salzsäure Alkoholradicale entzogen werden können.

Beim ersten Versuche wurde Dimethylanilin mit Salzsäuregas übersättigt und dann am Rückflusskühler längere Zeit auf ca. 200° erhitzt. Es trat Gas aus, welches mit grünlicher Flamme brannte und das, in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat geleitet, reichliche Mengen von Mercaptan erzeugte, wodurch es deutlich als Chlormethyl charakterisirt ist.

Beim Destilliren ging der grösste Theil der Substanz bei 188—193° als eine ölige Flüssigkeit über, gegen das Ende stieg das Thermometer rasch auf 240° und blieb da

¹⁾ Compt. rend. B. 76. S. 1210.

ziemlich constant. Der bei dieser Temperatur übergehende Theil erwies sich als unverändertes Dimethylanilin.

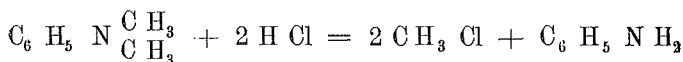
Das Destillat wurde nach den Angaben Hofmanns ¹⁾ behandelt. Dieser trennt nämlich das Anilin vom Methylanilin durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, wobei das schwefelsaure Anilin sich krystallinisch ausscheidet.

Die Trennung des Monomethylanilins vom Dimethylanilin beruht auf dem Umstande, dass nur ersteres im Stande ist, eine Acetverbindung zu bilden, weil es noch ein vertretbares Wasserstoffatom im Ammoniakkerne besitzt. Das durch Einwirkung von Chloracetyl auf Monomethylanilin sich bildende Methylacetanilin krystallisirt nach Hofmann aus heissem Wasser in prachtvollen Nadeln.

In dem auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Destillat erzeugte Schwefelsäure einen starken krystallinischen Niederschlag, der sich als schwefelsaures Anilin erwies, indem es mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge beim Erhitzen den charakteristischen Isocyanürgeruch entwickelte und mit chromsauren Kali- und Schwefelsäure die schön blaue Farbe erzeugte. Die aus dem Salze isolirte Base zeigte den Siedepunkt bei 182°.

Das von dem Niederschlag Abfiltrirte wurde mit Natronlauge versetzt und das abgeschiedene Oel mit Chloracetyl behandelt und dann in heisses Wasser gegossen; beim Erkalten krystallisirte, selbst nachdem man die Lösung stark concentrirt hatte, durchaus Nichts aus und es muss desshalb der Schluss gezogen werden, dass sich bei diesem Versuche kein Monomethylanilin gebildet hat, während die Bildung reichlicher Mengen von Anilin eine vollständige Entmethylierung anzeigte. Der Process war somit nach der Gleichung

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. VII. 523.



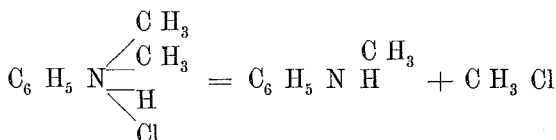
Dimethylanilin.

Chlormethyl.

Anilin.

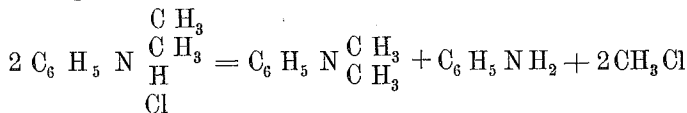
verlaufen.

Um eine vollständige Entmethylierung zu vermeiden, wurde bei einem zweiten Versuche das salzsaure Salz des Dimethylanilins angewandt, weil dieses genau die theoretisch erforderliche Menge Salzsäure enthält, um ein Molecul Chlormethyl und ein Molecul Monomethylanilin zu bilden, gemäss der Gleichung



Salzsaures Dimethylanilin. Monomethylanilin. Chlormethyl.

Es liess sich nun erwarten, da eher etwas Salzsäure als Dimethylanilin entweichen kann, dass die Entmethylierung eher eine unvollständige als eine zu weitgehende werde. Das Experiment zeigte aber, dass auch unter diesen für die Entstehung von Monomethylanilin sehr günstigen Verhältnissen, neben unverändertem Dimethylanilin sich nur Anilin bildet und dass, wenn sich auch Monomethylanilin bilden sollte, dasselbe nur als intermediäres Produkt auftritt. Die stattfindende Reaktion findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:



Salzsaures Dimethylanilin. Dimethylanilin. Anilin, Chlormethyl.