

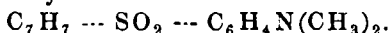
Das Pentanitrodimethylanilin zeigte genau den Schmelzpunkt 127° C., wie er auch für das auf anderem Wege erhaltene Pentanitrodimethylanilin gefunden wurde; auch die Verbrennungen gaben für diesen Körper gut stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	27.74 pCt.	27.59 pCt.
H	1.73 -	1.70 - .

Es schien uns noch von Interesse, das Verhalten des Pentanitrodimethylanilins zu Reductionsmitteln kennen zu lernen. Beim Behandeln desselben mit Zinn und Salzsäure löst es sich sofort auf. Nach dem Ausfällen des Zinns erhält man eine klare Lösung, die jedoch beim Eindampfen (auch im Schwefelwasserstoffstrom) schwarze Krusten absetzt, dieselben bestehen aus einer stickstoff- und wasserstoffhaltenden Kohle; ausserdem enthält der Rückstand nach dem Eindampfen noch Chlorammonium und salzsaures Dimethylamin.

(Para-) Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin.

Bei der Einwirkung dieser beiden Agentien treten dieselben Erscheinungen auf, welche bei der Einwirkung des Benzolsulfochlorids auf Dimethylanilin angegeben sind. Neben einem blauen Farbstoff und einer basischen Verbindung ist das Hauptprodukt ein Tolyldimethylamidophenylsulfon:



Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	65.45 pCt.	65.40 pCt.
H	6.18 -	6.29 - .

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 95° C. Durch Salzsäure wird sie bei einer Temperatur von 180° in Toluol, Schwefelsäure, Chlormethyl und Anilin gespalten. Bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure liefert sie Dimethylanilin und Toluolsulfohydrat.

Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure liefert sie ein gut krystallisirtes, dreifach nitrirtes Sulfon, welches aus Alkohol in weissgelben Nadeln krystallisirt.

453. H. F. Morley: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Mono- und Diaethyldiphenyldiamin.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Zur Vervollständigung der Kenntnisse der Nitrosoverbindungen hielt es Hr. Prof. Baeyer für wünschenswerth, auch die Nitroso-derivate complicirter Basen darzustellen und deren Verhalten zu stu-

diren, da möglicherweise interessante Spaltungsprodukte oder Azo-derivate zu erhalten waren.

Ich wählte als Ausgangsmaterial die von Hofmann dargestellten und leicht zu beschaffenden Mono- und Diäthylendiphenyldiamine, besonders auch um zu sehen, ob vielleicht in letzterem Falle die Nitrosogruppe in den aromatischen Kern oder in die Gruppe C_2H_4 eintritt.

Aethylendiphenyldiamin.

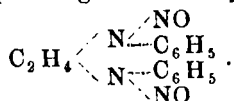
Die Base ist schon vor 20 Jahren von Hofmann ¹⁾ beschrieben worden, jedoch ist die Darstellung derselben etwas einfacher als er angiebt. Erwärmt man ein Molekül Aethylenbromid mit 4 Molekülen Anilin in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Reaction ein, wobei die ganze Masse in's Sieden geräth und bald erstarrt. Der Kolbeninhalt besteht nun aus bromwasserstoffsäurem Anilin und freiem Aethylendiphenyldiamin; man behandelt mit Wasser, wobei das freie Diamin ungelöst zurückbleibt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, bildet es glänzende Blättchen, die bei 63^0 schmelzen, auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt 63^0 ; Hofmann giebt 59^0 an. Die Ausbeute beträgt circa 80 pCt. der theoretischen Menge, Hofmann, der nicht erwärmte, erhielt ein harzartiges Produkt und musste sich deshalb einer viel umständlicheren Reinigungsmethode bedienen.

Aethylendiphenyldinitrosamin.

5 g Aethylendiphenyldiamin werden in 25 g Salzsäure, die mit 150 g Wasser verdünnt sind, gelöst und langsam mit 2 Molekülen salpetrigsaurem Natron in wenig Wasser gelöst, versetzt, es entsteht ein gelblichgrüner, körniger Niederschlag; derselbe wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, wobei 5 g trockene Substanz erhalten wurden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man den Körper in schwach gefärbten Blättchen, die bei 157^0 schmelzen und die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$	Gefunden
C	62.22	62.47
H	5.19	5.34
N	20.74	20.19.

Demnach ist der Körper das gesuchte Aethylendiphenyldinitrosamin,



¹⁾ Proc. Roy. Soc. X, 104. Journ. f. pr. Chem. LXXX, 161. Jahresb. 1858, 388.

Derselbe zeigt die Liebermann'sche Reaction und bildet keine Salze; durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht das ursprüngliche Aethylendiphenyldiamin.

Versuche, die angestellt wurden, um durch Natriumamalgam oder Zinkstaub das entsprechende Hydrazin zu erhalten, waren erfolglos, es entstand immer nur die ursprüngliche Base wieder.

Das Nitrosamin ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlöslich, kann aber aus heissem Alkohol, Benzol oder Eisessig umkrystallisirt werden.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin.

Das Diäthylendiphenyldiamin wurde nach der Vorschrift von Hofmann¹⁾ dargestellt durch Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Anilin und Aethylenbromid. Die Ausbeute war leider eine schlechte.

Bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylendiphenyldiamin im geschlossenen Rohre bei 100—120° ist die Ausbeute etwas besser.

Ebenso entstand das Diäthylendiphenyldiamin, als ich zum Zwecke des Methylirens Aethylendiphenyldiamin mit Salzsäure und Methylalkohol mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzte; ohne die Gegenwart von Alkohol wurde die Base nicht gespalten.

Zur Nitrosirung wird je ein Gramm der Base in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser gelöst, hierzu setzt man eine Lösung von 1 g salpetrigsauren Natron, filtrirt nach einer halben Stunde von etwas abgeschiedenem Harze ab und versetzt das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak.

Der entstandene grünlichgelbe Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; derselbe ist schwer zu reinigen. Aus Aceton erhält man eine mikroskopische, moosartige Krystallbildung; in Aceton gelöst und nach Zusatz der zweifachen Menge Alkohol bis auf dem Drittel des Volums eingedampft, bildet er kurze, schwarze Nadeln, die bei der Analyse leidliche Zahlen für Dinitrosodiphenyldiamin ergaben:

Berechnet für	$C_{16}H_{16}N_4O_2$	Gefunden
C	64.8	63.99
H	5.40	5.69
N	18.92	18.08.

Die Base zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht, beim Erhitzen wird sie dunkler und scheint bei 180° vollständig zersetzt zu sein.

Siedende, wässrige Natronlauge verändert die Nitrosoverbindung nicht.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. IX, 277. Jahresb. 1858, 352.

Alkoholische Kalilauge verwandelt sie in einem rothbraunen Körper.

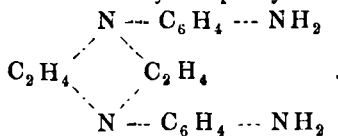
Mit übermangansaurem Kali liefert sie einen gelben Körper, der wahrscheinlich die entsprechende Nitroverbindung ist.

Diäthylendiphenyltetramin.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin wurde in mässiger Wärme mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit etwas eingengt und heiss mit Ammoniak versetzt, es wurden so schöne, silberglänzende Blättchen der freien Base erhalten, welche bei 221° schmolzen. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wurden ähnliche, silberglänzende Blättchen von gleichem Schmelzpunkt erhalten; die Analyse ergab folgende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.50
H	7.46	7.77
N	20.90	20.55.

Der Körper ist daher Diäthylendiphenyltetramin,



Die Ausbeute ist quantitativ. Die Base ist schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol. Die Lösungen färben sich an der Luft rosa.

Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung.

454. C. Wurster und C. Riedel: Ueber einige Derivate des Dimethylmetatoluidins.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Im Laufe des vergangenen Winters liess Herr Prof. Baeyer Versuche anstellen, um die Nitrosoderivate des Dimethylpara- und des Dimethylorthotoluidins zu erhalten; aber es gelang weder Hrn. A. Bauer das Dimethylparatoluidin zu nitrosiren, noch Hrn. C. Suck aus dem Dimethylorthotoluidin ein Nitrosoderivat zu gewinnen.

Da beim Dimethylanilin die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in die Parastellung tritt, so war es trotz der negativen Resultate beim Dimethylorthotoluidin immerhin möglich, dass das Dimethylmetatoluidin sich anders verhalten würde.