

Alkoholische Kalilauge verwandelt sie in einem rothbraunen Körper.

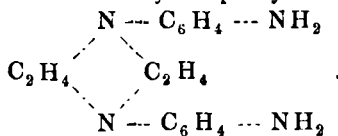
Mit übermangansaurem Kali liefert sie einen gelben Körper, der wahrscheinlich die entsprechende Nitroverbindung ist.

#### Diäthylendiphenyltetramin.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin wurde in mässiger Wärme mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit etwas eingeeengt und heiss mit Ammoniak versetzt, es wurden so schöne, silberglänzende Blättchen der freien Base erhalten, welche bei  $221^{\circ}$  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.

Wir methylylirten daher die letzte Mutterlauge, von der Darstellung reinen salzsauren Orthotoluidins herrührend, welche das Metatoluidin enthalten musste, sofern Metatoluidin in unserem flüssigen Orthotoluidin vorhanden war, was durch die neuesten Untersuchungen von Nölting über die Anwesenheit des Metanitrotoluols im käuflichen Nitrotoluol ausser Zweifel gestellt ist.

Wir erhielten so ein bei 205—215° siedendes Produkt, von dem besonders die höheren Fractionen in Salzsäure gelöst, mit salpetrigsauren Natron versetzt, einen gelben, krystallinischen Niederschlag einer salzsauren Nitrosoverbindung gaben. — Das einigemal umkrystallisirte, freie Nitrosoprodukt schmolz bei 92° und zeigte mit dem gewöhnlichen Nitrosodimethylanilin eine solche Aehnlichkeit, dass trotz des höheren Siedepunkts des dimethylylirten Toluidins dennoch an das Vorliegen von gewöhnlichem Nitrosodimethylanilin gedacht werden musste, um so mehr als Baeyer und Caro<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt des Nitrosodimethylanilins zu 92° angeben, welcher ebenfalls in Kolbe's Lehrbuch<sup>2)</sup> angenommen wird, während Schraube, dessen Angaben wir bestätigen können, den Schmelzpunkt bei 85° findet.

Eine kleine Probe reinen Dimethylmetatoluidins, welche uns Hr. Nölting gütigst überliess, zeigte gleiches Verhalten mit unserem aus dem flüssigen Toluidin gewonnenen Dimethylmetatoluidin.

Um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden, stellten wir uns eine grössere Menge reinen Metatoluidins aus Metanitroparaacettoluid dar. Wir erhielten bis zu 41 pCt. reinen Metatoluidins vom angewandten Toluidin.

Das Dimethylmetatoluidin erhielten wir durch Methylyren im geschlossenen Rohr als eine bei 215° siedende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Die Ausbeute war, wenn das Erhitzen (180—190°) vorsichtig stattfand, eine nahezu quantitative.

#### Nitrosodimethylmetatoluidin.

Zur Darstellung wurden 10 g Dimethylmetatoluidin in 20 g Salzsäure, die mit 30 g Wasser verdünnt wurden, gelöst und unter Abkühlung langsam mit der berechneten Menge von salpetrigsaurem Natron in gesättigter Lösung versetzt; man bringt nun den entstandenen, dicken Krystallbrei auf ein Filter, wäscht einmal mit Wasser und dann mit salzsäurehaltigem Alkohol nach.

Das salzsaure Nitrosodimethylmetatoluidin ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich und kann aus letzterem umkrystallisirt werden. Hierbei muss die Vorsicht gebraucht werden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 963.

<sup>2)</sup> Kolbe, org. Chem. III. Bd., 1. Abth. S. 180.

dass immer etwas Salzsäure zugesetzt wird. Als dieser Zusatz einmal übersehen wurde, verharzte das ganze Produkt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wahrscheinlich durch Wechselwirkung von etwas freiem Nitrodimethylmetatoluidin mit dem salzsauren Salz desselben.

Es wurden auf die oben angegebene Weise hellgelbe bis grüngelbe, starke Nadeln des salzsauren Salzes erhalten. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_{13}N_2OCl$	Gefunden
C	53.87	53.65
H	6.48	6.87
N	13.96	13.56
Cl	17.71	17.59.

Zur Darstellung der freien Nitrosobase wird das salzsaure Salz in warmem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron versetzt. Das Nitrosodimethylmetatoluidin scheidet sich dann im ersten Moment als grünes Oel ab, krystallisirt aber alsbald in schönen, grünen Blättchen, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden. Die eigenthümlich fahl gelbgrün gefärbte Mutterlauge giebt durch einmaliges Ausschütteln mit Benzol an dieses die ganze Menge der gelösten Nitrosoverbindung ab.

Das Nitrosodimethylmetatoluidin krystallisirt aus Aether in grünen Blättchen oder langen Nadeln, die bei  $92^{\circ}$  schmelzen, aus der mit Ligroin versetzten Chloroformlösung in moosgrünen Nadeln, in einer Benzollösung bilden sich grosse, dunkelgrüne Krystalle, die Krystallbenzol enthalten und an der Luft durch Verwitterung rasch ihre Farbe und Glanz verlieren. Diese Lösungen sind alle intensiv grün gefärbt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in schönen, grünen, glänzenden Blättchen.

Eine Bestimmung des Stickstoffs ergab

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$	Gefunden
N	17.07	17.23.

Mit Anilin, Orthotoluidin etc. erhält man tief stahlblaue Doppelverbindungen, wie sie Schraube beim Nitrosodimethylanilin erhalten und beschrieben hat.

Das Nitrosodimethylmetatoluidin verhält sich vollkommen wie das Nitrosodimethylanilin; es zeigt mit Phenol und Schwefelsäure in der Kälte die Liebermann'sche Reaction nicht.

Siedende, verdünnte Natronlauge spaltet es in Dimethylamin und Nitrosokresol.

Durch Oxydation entsteht ein Nitroprodukt, durch Reduction ein Amidoderivat.

Alkoholische Kalilauge giebt eine rothbraune Azoxyverbindung.

## Nitrosokresol.

Trägt man in ein siedendes Gemenge von 90 Theilen Wasser und 10 Theilen Natronlauge, von 1,25 spec. Gewicht, 2 Theile salzsaures Nitrosodimethylmetatoluidin ein, kocht so lange, bis die grünlliche Färbung der Flüssigkeit in eine mehr bräunliche übergegangen ist und versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein schmutzig weisser Niederschlag von freiem Nitrosokresol, das direct abfiltrirt, oder mit Aether ausgeschüttelt wird.

Beim Abdestilliren der ätherischen Lösung bis zu einem kleinen Volumen, schießt das Nitrosokresol in kleinen, bräunlichen Nadelchen, oder beim langsamen Verdunsten des Aethers, in centimeterlangen, dicken Nadeln an.

Eine Stickstoffbestimmung ergab

	Berechnet für $C_7H_7NO_2$	Gefunden
N	10.21	9.78.

Das Nitrosokresol zersetzt sich bei 145—150°. Dasselbe ist etwas löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen Nadelchen. Leicht löst es sich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Aether; aus Benzol wird es in weissen Nadelchen erhalten, aus Eisessig krystallisirt es in dicken Prismen.

Das Nitrosokresol zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, geht das Nitrosokresol leicht in das prächtig krystallisirende Acetylderivat über; aus Alkohol erhält man dasselbe in schönen, starken Prismen, die bei 92° schmelzen.

Das bei der Behandlung des salzsauren Nitrosodimethylmetatoluidins mit Natronlauge erhaltene Gas wurde in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und gab beim Verdunsten der Salzsäure salzsaures Dimethylamin, dasselbe, in wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt, gab ein schön krystallisiertes Platindoppelsalz, dessen Platingehalt für reines Dimethylamin spricht.

	Berechnet für $[NC_2H_5Cl]_2PtCl_2$	Gefunden
Pt	39.26	39.14.

Löst man das Nitrosokresol in wenig Eisessig und zersetzt diese Lösung mit einer geringen Menge Salpetersäure, so findet heftige Erwärmung und Entwicklung von rothen Dämpfen statt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem aus kleinen Nadelchen bestehenden Krystallbrei. Dieser wurde aus Eisessig umkrystallisirt; man erhält so lange, schwach gelb gefärbte, prismatische Krystalle, die bei 106° schmelzen. Die Analyse spricht für ein Trinitrokresol

	Berechnet für $C_7H_5N_3O_7$	Gefunden
N	17.27	16.72.

Dasselbe giebt ein in Alkohol unlösliches, braunrothes Kalisalz, welches beim Erhitzen verpufft.

#### Nitrodimethylmetatoluidin.

Versetzt man eine Lösung des salzsauren Nitrosodimethylmetatoluidins in Wasser langsam mit übermangansaurem Kali, bis die rothe Farbe verschwindet, extrahirt dann mit viel Aether, so bleibt nach dem Abdestilliren desselben das Nitroprodukt in seinen braungelben Nadeln zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren desselben aus Alkohol und aus Eisessig wurden lange, gelbe Nadeln erhalten, die bei  $84^{\circ}$  schmolzen.

Versuche, durch directes Nitriren des Dimethylmetatoluidins, das gleiche Nitroderivat zu erhalten, ergaben kein günstiges Resultat.

Versetzt man die Lösung des Dimethylmetatoluidins in 3—12facher Menge Eisessig auch nur mit einem Molekül Salpetersäure, so krystallisirt nach längerem Stehen ein Nitrokörper in schönen, gelben Nadeln aus der Eisessiglösung, welcher bei  $107^{\circ}$  schmolz. Die Analyse zeigte, dass wir es mit einem Dinitrodimethylmetatoluidin zu thun hatten:

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_4$		Gefunden
N	18.66	18.48.

Aus der mit Wasser gefällten Mutterlauge erhält man ein Oel, aus welchem mittelst Aether und Alkohol nur geringe Mengen eines bei  $83—84^{\circ}$  schmelzenden Nitroproduktes zu erhalten waren.

Nitriert man mittelst verdünnter Salpetersäure, oder kalt gehaltener Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man in geringer Menge das bei  $84^{\circ}$  schmelzende Nitroderivat, nebenbei das bei  $107^{\circ}$  und ein bei  $168^{\circ}$  schmelzendes Nitroprodukt. Die bei  $168^{\circ}$  schmelzende Nitroverbindung ist viel schwerer in Alkohol löslich und scheidet sich daraus in kleinen, gelben Krystalldrusen ab.

Die Analyse zeigte, dass auch die Verbindung ein Dinitroprodukt war; sie gab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_4$		Gefunden
C	48.00	47.46
H	4.89	4.72
N	18.66	19.25.

#### Bromdimethylmetatoluidin.

Löst man Dimethylmetatoluidin in dem 2—3fachen Volumen Salzsäure und fügt eine gesättigte Lösung von etwas mehr als einem Molekül Salzsäure hinzu, giesst die klare, hellgelb gefärbte Flüssigkeit von etwas abgeschiedenem Oele ab und versetzt unter guter Kühlung mit Natronlauge, so scheidet sich ein Oel ab, das zum grössten Theil erstarrt. Die Krystalle werden durch Absaugen vom Oele getrennt, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Man er-

hält so das Monobromdimethylmetatoluidin in glänzenden, weissen Blättchen, die sich fettig anfühlen. Dasselbe siedet bei  $276^{\circ}$  (Monobromdimethylanilin unter gleichen Umständen bei  $264^{\circ}$ ). Das Destillat erstarrte sofort wieder in der Kühlröhre. Der Schmelzpunkt des einmal umkrystallisirten Bromdimethylmetatoluidin liegt bei  $98^{\circ}$ . Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol; in Ligroin, Benzol, Anilin u. s. w. in jedem Verhältniss löslich. Aus Ligroin wird es in kurzen, dicken Nadeln erhalten. Das sogleich entstandene, flüssige Produkt wurde bis jetzt noch nicht weiter untersucht.

Das Bromdimethylmetatoluidin giebt, in Salzsäure gelöst, mit salpetrigsaures Natron versetzt, ein gelbes Oel, welches in concentrirten Säuren löslich ist, durch Wasser aber wieder ausgefällt wird und die Liebermann'sche Reaction zeigt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, bildet sich ein bei ungefähr  $280^{\circ}$  siedendes Oel, welches, in Salzsäure gelöst und mit salpetrigsaures Natron versetzt, sofort wieder das gelbe Oel giebt, so dass wohl aller Analogie nach das Nitrosamin des Brommonomethylmetatoluidins gebildet wird.

#### Dimethyltoluylendiamin.

Zur Darstellung der Base wird das salzsaure Nitrosodimethylmetatoluidin mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, die concentrirte Lösung mit Natronlauge zersetzt, und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird nun gut getrocknet und der Aether abdestillirt. Die Base siedet unverändert gegen  $270^{\circ}$  und erstarrt zum grössten Theil in einem Kältegemisch. Zersetzt man das Zinndoppelsalz mit Natronlauge und schüttelt direct mit Aether aus, so erhält man ein reineres Produkt, das vollständig krystallisirte. Die einmal fest gewordene Base besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit und wird aus Ligroin in langen, weissen Nadeln, aus Benzol in schönen Prismen erhalten, die sich in reinem Zustand an der Luft ziemlich unverändert aufbewahren lassen, während sich die nur etwas unreine Base rasch braun färbt.

Das Dimethyltoluylendiamin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Ligroin. Die einmal aus Ligroin umkrystallisirte Base schmilzt bei  $28^{\circ}$ .

Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Die Acetylverbindung wurde erhalten durch Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid und wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Schmelzpunkt  $158^{\circ}$ .

Das daraus dargestellte Platindoppelsalz enthält nach der Analyse 4 Moleküle Krystallwasser. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

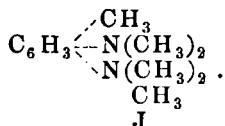
Ber. f.	$(C_{11}H_{15}N_2OCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	Gefunden
$H_2O$	8.33	8.85
Pt	22.82	22.44.

## Tetramethyltoluylendiamin.

Das Tetramethyltoluylendiamin wurde erhalten durch Behandeln der dimethylirten Base mit Salzsäure und Methylalkohol im geschlossenen Rohr (180°) als ein bei ungefähr 260° siedendes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; dasselbe verändert sich nicht an der Luft.

Mit Jodmethyl vereinigt es sich in der Kälte zu dem aus Wasser in feinen, langen Nadeln zu erhaltenden Jodmethylat, welches bei 160° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Dasselbe zersetzt sich bei der Destillation in Jodmethyl und die freie Base.

Die Jodbestimmung des Jodmethylats ergab:



Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{J}$		Gefunden
J	39.68	39.53.

Die tetramethylirte Base giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Farbe, die mit Salzsäure verschwindet; ebenso entsteht beim Versetzen der essigsäuren Lösung mit salpetrigsaurem Natron eine schöne, blaue Färbung; auf Zusatz von mehr salpetrigsaurem Natron entsteht ein braunes Oel, nicht die rothen Krystalle, wie beim Tetramethylparaphenylendiamin.

Durch die Eigenschaft des Dimethylmetatoluidins eine Nitrosoverbindung zu bilden, ist uns ein Mittel an die Hand gegeben, auf nicht zu complicirte Weise das Vorkommen des Metatoluidins in rohem Toluidin qualitativ und auch quantitativ mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen.

Man wird zu diesem Zwecke, wie wir es hier gethan haben, das vom Paratoluidin befreite, flüssige Toluidin<sup>1)</sup> in salzsaures Salz verwandeln, das salzsaure Orthotoluidin von der Mutterlauge trennen, letztere zur Trockne bringen und mit Methylalkohol unter Druck methyliren, die dimethylirten Toluidine sorgfältig fractioniren oder direct daraus das schwerlösliche, salzsaure Nitrosodimethylmetatoluidin darstellen.

Sobald der wissenschaftliche Theil dieser Arbeit beendet, besonders die Stellung der Nitrosogruppe zur Amidogruppe mit Sicherheit als die Parastellung festgestellt sein wird, beabsichtigen wir verschiedene käufliche Toluidine auf ihren Gehalt an Metatoluidin quantitativ zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Bindschedler, diese Berichte VI, 448.