

455. C. Wurster und R. Sendtner: Zur Kenntniss des Dimethylparaphenylendiamins.

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

(Eingegangen am 30. August.)

I. Einwirkung von Brom auf Dimethylparaphenylendiamin.

Die Lösungen des Dimethylparaphenylendiamins nehmen durch Oxydationsmittel eine schöne, fuchsinrothe Färbung an, die jedoch sehr unbeständig ist ¹⁾. Mit der Isolirung des rothfärbenden Körpers haben wir uns eingehend beschäftigt und veröffentlichen heute die bis jetzt erhaltenen Resultate, die jedoch noch kein endgültiges Urtheil über dessen Natur gestatten. Als bestes Mittel zur Isolirung des rothfärbenden Körpers erwies sich eine Lösung von Brom in Eisessig.

Setzt man zu einer kalt gehaltenen fünf- bis zehnprocentigen Lösung der Base in Eisessig langsam eine zehnprocentige Lösung von Brom in Eisessig, so wird die Flüssigkeit zunächst dunkelroth, alsdann entsteht ein grüner Niederschlag. Man saugt von der Mutterlauge ab, wäscht einige Male mit Eisessig nach und verdrängt diesen vollständig durch wasserfreien Aether. Häufig misslingt die Operation und man erhält nur ein schmieriges Produkt, besonders wenn die erste Mutterlauge nicht gut entfernt worden ist.

Ein qualitativer Versuch zeigte, dass man nahezu 2 Atome Brom verwenden muss, um alle Base zu bromiren. Jedoch ist es vortheilhaft, etwas weniger Brom, und zwar nur $1\frac{1}{2}$ Atome, zuzusetzen, da der geringste Ueberschuss desselben die Flüssigkeit violett färbt und das Produkt verschmiert. Ist die Operation gelungen, so besteht der Niederschlag aus einem grünen, mikrokrySTALLINISCHEN Pulver, das sich mit intensiv rother Farbe in Wasser und Alkohol löst. Aus heissem Alkohol kann der Farbstoff umkrystallisirt werden; die Operation ist jedoch wieder mit grosser Vorsicht auszuführen, da bei einer längeren Berührung des Körpers mit heissem Alkohol die rothe Farbe verschwindet und eine violette Lösung entsteht, die nur die ursprüngliche Base enthält. Aus der heissen, alkoholischen Lösung scheidet sich der Farbstoff in metallisch glänzenden, grünen Krystallflocken ab. Das rohe Produkt schmilzt bei 139° ; das umkrystallisirte bei 146° .

Aus der vom Bromiren herrührenden Mutterlauge konnte bis jetzt kein einheitliches Produkt erhalten werden.

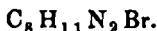
Der Farbstoff enthält Brom, welches durch verdünnte Salpetersäure nur langsam herausgenommen wird; desshalb wurde dasselbe bei der Analyse nach Carius bestimmt.

¹⁾ C. Wurster, diese Berichte XII, 526.

Die Resultate der Analyse des Rohproduktes ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}N_2Br$
C	44.41	44.65
H	5.51	5.11
N	12.54	13.02
Br	36.44	37.20.

Der einfachste Ausdruck wäre demnach:



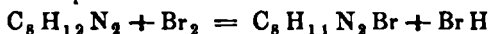
Die Lösung des Farbstoffes wird durch schweflige Säure entfärbt, ebenso durch Stehen an der Luft; schwache Oxydationsmittel stellen die rothe Farbe wieder her.

Die Versuche, einen bromfreien Körper oder das entsprechende Sauerstoffderivat zu isoliren, waren alle erfolglos; stets wurde die freie Base des Dimethylparaphenylendiamins, die wir durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und Schmelzpunkt ihres Acetylderivates charakterisirten, wieder erhalten. Auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge zu der wässrigen Lösung des rothen Farbstoffs entsteht das freie Dimethylphenylendiamin. Nebenbei bildet sich allerdings ein flockiger, dunkler Niederschlag, der in Wasser und Aether unlöslich bleibt; doch war daraus ein fassbares Produkt nicht zu gewinnen.

Auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den neuen Körper ergab nur das Acetat der Base. Reductionsmittel bilden ohne Nebenprodukte die ursprüngliche Base zurück.

Die leichte Rückbildung des Dimethylparaphenylendiamins aus dem Farbstoffe macht es kaum wahrscheinlich, dass wir es mit einer Azoverbindung zu thun haben; über die Natur des wasserstoffärmeren Körpers wollen wir uns vorerst noch nicht äussern.

Der rothe Körper wäre demnach nach der Gleichung:



entstanden.

II. Einwirkung von salpetriger Säure auf den Oxaminsäureäthyläther des Dimethylparaphenylendiamins

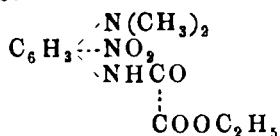
Dieser Aether zeigt gegen Oxydationsmittel gleiches Verhalten wie die Base; es bildet sich eine fuchsinrothe Lösung, die sich jedoch nach kurzem Stehen an der Luft wieder entfärbt¹⁾. In der Hoffnung, durch Oxydationsmittel das sauerstoffhaltige, rothe Produkt zu isoliren, studirten wir die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Aether. Diese geht jedoch sofort weiter und es entsteht ein charakteristisches Produkt, welches sich als das Nitroprodukt des Aethers erwies. Am Zweckmässigsten wird dasselbe folgendermassen dargestellt. Man er-

¹⁾ R. Sendtner, diese Berichte XII, 582.

wärmt den reinen Aether, um ihn in Lösung zu bringen, mit concentrirter Salzsäure und verdünnt dann mit etwa dem achtfachen Volumen Wasser. In die kalte Lösung giebt man langsam salpetrigsaures Natron im Ueberschusse zu. Die Lösung schäumt stark auf und bald scheidet sich ein gelbrother Körper an der Oberfläche aus. Ist alles salpetrigsaure Natron zugegeben, so kann noch eine Lösung von kohlensaurem Natron zugefügt werden. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 149°.

Am Besten lässt sich der Körper aus heissem Eisessig umkrystallisiren; beim Erkalten scheiden sich schöne, rothe Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren behielt das reine Produkt den Schmelzpunkt 152° bei.

Die Analyse ergab:



	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{O}_5\text{N}_3\text{H}_{15}$
C	51.55	51.24
H	5.59	5.34
N	15.05	14.98.

Das salzsaure Salz ist ein zäher, zerfliesslicher, gelber Körper, ebenso sind die übrigen Salze in Wasser leicht löslich.

Demnach wäre der neue Körper ein Nitroprodukt des Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäthyläthers. Auch zeigt derselbe die Liebermann'sche Reaction nicht. Benzol löst ihn in der Wärme leicht; auf Zusatz von Ligroin fällt er in Gestalt krystallinischer Flocken aus; weniger löslich ist er in Aether und kochendem Wasser.

Mit Zinn und Salzsäure lässt sich der Nitrokörper leicht reduciren. Das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat eingedampft, die etwas gebräunte, concentrirte Lösung mit Kalilauge versetzt und mit Aether wiederholt extrahirt.

Bei der Reduction zeigte sich schon, dass die Oxalylgruppe abgespalten wird, indem in der verdünnten Lösung des Zinndoppelsalzes des Reductionsproductes ein absolut unlösliches Salz sich ausschied, welches sich bei der qualitativen Analyse als oxalsaures Zinn erwies.

Die ätherische Lösung wird gut getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein rothbraunes Oel, welches ohne Zersetzung bei 298° als helle, dicke Flüssigkeit übergeht. Gegen Luft ist die neue Base sehr empfindlich; sie färbt sich sofort dunkelblau. Nach längerem Stehen in einem Kältegemisch war das Oel zu einem dicken

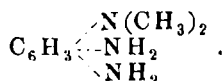
Harze geworden, das bei gewöhnlicher Temperatur bald krystallinisch erstarrte. Eine Spur davon in die noch flüssigen Portionen gebracht, liess hier die Base sehr schön in farblosen Prismen krystallisiren. Die Krystalle wurden rasch abgepresst und zeigten so einen Schmelzpunkt von 42—44°. Aus Ligroin krystallisirt die Base in asbestähnlichen Nadeln, die indess schon nach ein paar Tagen schwarzblau wurden. Die freie Base ist sehr leicht löslich in Wasser; ihre Lösungen färben sich bei Einwirkung von Oxydationsmitteln roth. Auch ihre Salze lösen sich leicht in Wasser.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, bildet sich ihre Acetylverbindung, die am einfachsten aus kochendem Wasser umkrystallisirt und so in messbaren Krystallen erhalten wird. Die Krystalle sind wasserhaltig und beginnen bei 82° zu schmelzen, erstarren wieder gegen 120° und schmelzen abermals völlig klar bei 153°. Aus Benzol werden wasserfreie, messbare Krystalle erhalten, die bei 153° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

$$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \\ \diagup \text{NHCH}_3\text{CO} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$$

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
C	56.34	56.8
H	7.23	7.1
N	20.06	19.9
H ₂ O	8.8	8.5.

Es läge demnach ein Monoacetylderivat des Dimethyltriamidobenzols mit einem Mol. Wasser vor; die freie Base wäre Dimethyltriamidobenzol:



Ein Dimethyltriamidobenzol konnte aber auch aus dem von Mertens¹⁾ dargestellten Dinitrodimethylanilin durch Reduction zu gewinnen sein.

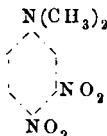
Unsere Hoffnung, auf diesem Wege eine mit der oben beschriebenen identische Base zu erhalten wurde erfüllt.

Das nach der Vorschrift von Mertens dargestellte Dinitrodimethylanilin, vom Schmelzpunkte 87°, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, und wie oben verfahren. Man erhält so als Endprodukt das gleiche, bei 298° destillirende Oel, welches in einem Kältegemische bald krystallisirte. Das rohe, einmal abgepresste Produkt schmilzt bei 42—43°. Aus Ligroin umkrystallisirt, erscheint die Base in den charakteristischen, asbestähnlichen, oder auch zu Rosetten vereinigten Nadeln, die den Schmelzpunkt 44° zeigten. Die Blaufärbung tritt

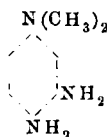
¹⁾ Diese Berichte X, 763 und 996.

hier ebenfalls nach kurzem Liegen an der Luft ein. Das Acetyl-derivat, welches aus Benzol in schönen, messbaren Krystallen erhalten wurde, schmolz bei 153° ; aus kochendem Wasser krystallisirt es in durchsichtigen Blättchen oder dicken Prismen aus, die ebenfalls bei 82° zu schmelzen beginnen; bei 88° waren sie klar geschmolzen, etwas über 100° verlieren sie ihr Wasser, bei 120° erstarren sie allmählig und schmelzen wieder bei 153° .

Somit ist an der Identität der beiden Basen nicht zu zweifeln. Da Mertens die Stellung des Dinitrodimethylanilins als



bestimmt hat, so kommt dem Dimethyltriamidobenzol ebenfalls diese Stellung zu:



456. C. Wurster und E. Schobig: Ueber die Einwirkung oxydirender Agentien auf Tetramethylparaphenylendiamin.

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

(Eingegangen am 30. August.)

Mit dem Studium der Natur des aus Tetramethylparaphenylendiamin durch Oxydationsmittel entstehenden blauen Farbstoffes noch beschäftigt, sehen wir uns durch den Abgang des Einen von uns veranlasst, die bis jetzt erhaltenen Resultate mitzuthellen.

Ebenso wie bei dem Dimethylparaphenylendiamin lässt sich der blaue Farbstoff der tetramethylirten Base durch Brom isoliren. Wir haben uns vergeblich bemüht und viel Zeit und Material darauf verwendet, das so erhaltene Produkt, das in kleiner Menge dargestellt, sich zuweilen Stunden und Tage lang aufbewahren lässt, in der Regel aber schon nach wenigen Minuten in einen andern, nicht gefärbten Körper übergeht, in zur Analyse hinreichender Menge darzustellen.

Versetzt man eine Lösung der Base in Eisessig mit nahezu einem Molekül Brom, so färbt sich die Flüssigkeit tief blauviolett; bei Anwendung von sehr wenig Eisessig scheiden sich direct Krystalle aus, in verdünnter Lösung wird die Ausscheidung durch Aether bewirkt. Der entstehende Niederschlag besteht aus mikroskopischen, verfilzten Nadeln, die nach dem Auswaschen mit Aether grünen Metallglanz