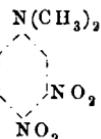
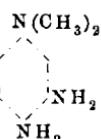


hier ebenfalls nach kurzem Liegen an der Luft ein. Das Acetyl-derivat, welches aus Benzol in schönen, messbaren Krystallen erhalten wurde, schmolz bei  $153^{\circ}$ ; aus kochendem Wasser krystallisiert es in durchsichtigen Blättchen oder dicken Prismen aus, die ebenfalls bei  $82^{\circ}$  zu schmelzen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

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 oxydierender Agentien auf Tetramethylparaphenyldiamin.

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

(Eingegangen am 30. August)

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

Ebenso wie bei dem Dimethylparaphenyldiamin 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

zeigen. Sie lösen sich mit intensiv blauer Farbe in Wasser und Alkohol; die Färbung der wässrigen Lösung ist ziemlich beständig. In grösserer Menge dargestellt, verändern die Nadeln zuweilen schon in der Flüssigkeit ihre Farbe; an der Luft verlieren sie den Metallglanz und werden zu einem rothbraunen Pulver, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Aus einem Gramm Base wurde nahezu das Doppelte an Krystallen erhalten. Schweflige Säure entfärbt die Lösung des blauen Körpers.

Setzt man mehr als ein Molekül Brom zur Lösung der Base, so entsteht ein in Aether und Eisessig ziemlich unlösliches, ziegelrothes Perbromid, das ebenfalls unbeständig ist.

Die Lösung der blauen Verbindung in Wasser wird durch Salzlösung gelb gefärbt; bei starker Verdünnung mit Wasser erscheint die blaue Farbe wieder; mit Natronlauge scheidet sich aus der blauen Lösung sofort ein farbloses Oel ab, welches rasch erstarrt und sich bei der Untersuchung als die ursprüngliche Base erwies; auch aus dem zersetzenen Produkt wird durch Natronlauge die freie Base in unreinem Zustande erhalten. Es wird hierbei nur etwa die Hälfte an tetramethylirter Base wiedergewonnen; die entstandenen Nebenprodukte konnten bis jetzt noch nicht gefasst werden.

Es steht demnach der blaue Farbstoff zu dem ursprünglichen tetramethylirten Körper in naher Beziehung und ist wahrscheinlich ein wasserstoffärmerer Körper.

Da die wässrige Lösung des Tetraphenyldiamins schon an der Luft die intensiv blaue Farbe annimmt, so untersuchten wir die Einwirkung schwacher Oxydationsmittel. Wir fanden im Ferricyankalium ein geeignetes Mittel, den blauen Farbstoff zu isoliren.

Versetzt man die schwefelsaure Lösung der Base mit einem Ueberschuss von Ferricyankalium, so fallen metallisch glänzende, blau gefärbte Nadelchen aus, welche so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis die Waschwasser intensiv blau gefärbt ablaufen. Nach dem Trocknen stellt das so erhaltene Produkt ein dem Indigo täuschend ähnlichen Körper dar; er zeigt den Kupferglanz des Indigo, und giebt einen blauvioletten Strich.

Bei der qualitativen Analyse erwies sich das erhaltene Produkt nicht als das ferricyanwasserstoffsaure Salz der Base, sondern als eine Ferrocyanwasserstoffverbindung.

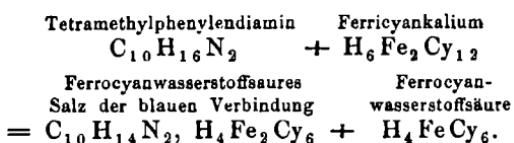
Das Produkt ist mit blauvioletter Farbe in Wasser löslich; die Lösung wird auf Zusatz von Salzlösung entfärbt.

Bei  $100^{\circ}$  lässt sich diese Verbindung unverändert trocknen; durch Natronlauge entsteht hauptsächlich die ursprüngliche Base und Ferrocyankalium, neben andern, nicht untersuchten Reductionsprodukten.

Die Analyse des ferrocyanwasserstoffsauren Salzes ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2, H_4FeCy_6$ .	Gefunden
C	50.79 pCt.	50.48 pCt.
H	4.76 -	5.29 -
N	29.63 -	29.00 29.10 -
O	- -	- - -
Fe	14.82 -	14.67 14.81 - .

Die Analyse des Produktes spricht dafür, dass dasselbe keinen Sauerstoff enthält; wir sind der Ansicht, dass wir es mit einem wasserstoffärmeren Körper zu thun haben, welcher nach folgender Gleichung entstehen würde:

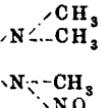


#### Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyl- paraphenylenediamin.

Setzt man zu einer Lösung der Base in Eisessig salpetrigsaures Natron, so entsteht eine tief blaue Lösung. Die Isolirung des blauen Farbstoffes ist jedoch nicht möglich, da selbst bei Zusatz von wenig salpetrigsaurem Natron nach einigen Augenblicken ein Aufbrausen stattfindet und Stickoxyd entweicht; neben dem blauen Körper ist ein Nitrosamin gebildet. Setzt man zu der Lösung der Base langsam eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natron, bis die Flüssigkeit ganz entfärbt ist, so scheiden sich nur geringe Mengen gelb, rother Nadelchen ab, von denen abfiltrirt wird. Die schwach braun gefärbte Flüssigkeit giebt beim Versetzen mit kohlensaurem Natron einen voluminösen, grauen Niederschlag. Derselbe wird von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser oder Benzol umkristallisiert. Zu 4 g der Base wurden ungefähr  $4\frac{1}{2}$  g, also nahezu 3 Moleküle salpetrigsaures Natron verbraucht. Es wurden 4 g trocknes Rohprodukt neben etwas eines später zu erwähnenden rothen Körpers erhalten. Das so erhaltene Produkt zeigt die Liebermann'sche Reaction; mit Salzsäure entwickelt es Stickoxyd<sup>1</sup>), ebenso beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Die Analyse, sowie die Spaltungsprodukte sprechen dafür, dass das Nitrosamin des Trimethylphenylenediamins vorliegt.

<sup>1)</sup> Geuther und Kreutzhage, Ann. Chem. Pharm. 128, 151.

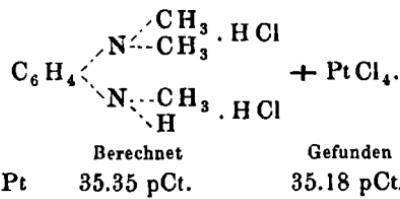
Die Analyse ergab:

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		Gefunden
C	60.33 pCt.	59.95 pCt.
H	7.27 -	7.60 -
N	23.46 -	23.75 -
O	8.94 -	- -
	100.00 pCt.	

Das Nitrosamin ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und krystallisiert daraus in glänzenden, grünlichgelben Blättchen, die bei 98—99° schmelzen, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, wird daraus in silberglänzenden Blättchen oder breiten Tafeln erhalten, schwer löslich in Ligroin. Die Verbindung ist basischer Natur, löst sich leicht in verdünnten Säuren; durch Alkalien wird sie aus saurer Lösung in weißen, krystallinischen Blättchen niedergeschlagen. Die wässrige Lösung des Nitrosamins wird durch die Luft und Oxydationsmittel röthlich gefärbt. Die blaue Farbe entsteht nicht wieder.

#### Trimethylparaphenyldiamin.

Die Lösung des Nitrosamins in concentrirter Salzsäure entwickelt Stickoxyd und es hinterbleibt das salzaure Salz einer Base, welche mit Platinchlorid ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz giebt, dessen Analyse zu der Formel führt:



Zur Darstellung des Trimethylparaphenyldiamins wurde vorgezogen, mit Zinn und Salzsäure zu reduciren; die Einwirkung ist eine äusserst heftige. Das Zinnsalz wurde mit Natronhydrat zersetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die Base wurde als Oel erhalten, welches ohne Zersetzung bei 265° siedet. In eine Kältemischung gebracht, wurde das Oel dickflüssig, konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden. Die Base ist wenig löslich in Wasser; ihre Lösung nimmt an der Luft eine rothviolette Farbe an, ebenso geben die Lösungen der Salze durch schwache Oxydationsmittel eine prachtvoll rothviolette Färbung. Mit Ferricyankalium werden mikroskopisch wohl ausgebildete Nadeln erhalten, die sich in viel Wasser

mit der rothvioletten Farbe lösen. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt sich die Base stark; zur Vollendung der Reaction wurde einige Minuten lang gekocht, dann mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein Oel, das rasch krystallinisch erstarrte. Das so entstandene Acettrimethylparaphenyldiamin ist leicht löslich in Wasser und wird daraus in schönen Prismen erhalten, aus verdünntem Alkohol in zolllangen Nadeln, aus Ligroin in feinen, weissen Nadelchen. Die Lösung der Acetylverbindung giebt mit salpetriger Säure oder Brom eine violette Färbung, die rasch verschwindet, durch Natriumcarbonat wieder hervorgerufen wird. Die aus Wasser krystallisirende Acetylverbindung ist wasserhaltig und fängt bei 78° im Krystallwasser zu schmelzen an; die scharf getrocknete Substanz schmilzt bei 95°.

Das Trimethylparaphenyldiamin, in wenig Essigsäure gelöst und mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, giebt die erwähnte violette Färbung; die Lösung wird bald trübe. Sobald ein Ueberschuss von Natriumnitrit vorhanden ist, erstarrt die Flüssigkeit beinahe vollständig, indem die violette Färbung in Grün übergeht. Man setzt Natriumcarbonat zu und erhält so das ursprüngliche, bei 99° schmelzende Nitrosamin. Die Mutterlauge ist grün gefärbt.

#### Nitrosamin des Nitrotrimethylparaphenyldiamins.

Versetzt man die Lösung von Tetramethylparaphenyldiamin in Säuren mit überschüssigem Natriumnitrit, so entstehen als Endprodukt orangerothe Nadeln, die, in concentrirter Lösung gebildet, die ganze Flüssigkeit erfüllen, in verdünnten Lösungen sich langsam in langen, dünnen Nadeln ausscheiden. Die Bildung dieses Körpers ist so charakteristisch, dass sie zur Nachweisung von geringen Mengen der tetramethylirten Base mit Vortheil benützt werden kann. Das so entstehende Produkt wird von der Mutterlauge getrennt, aus welcher zuweilen durch kohlensaures Natron das eben beschriebene Nitrosamin erhalten wird, und aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt ist nach mehrmaligem Umkrystallisiren 87°.

Die Analyse des Körpers ergab:

	Berechnet für	Gefunden					
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{NO} \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$						
C	48.22 pCt.	48.60	48.66	48.33	—	—	pCt.
H	5.35 -	5.84	5.80	5.72	—	—	-
N	25.00 -	—	—	—	25.30	25.01	-
O	21.43 -	—	—	—	—	—	-

Ausserdem ergab die Analyse einer Verbindung des rothen Körpers mit Platinchlorid für die oben angenommene Formel entsprechende Daten.

Berechnet für	$\left( \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{NC}_2\text{H}_6 \cdot \text{HCl} \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{NO} \\   \\ \text{NO}_2 \end{array} \right)_2 + \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	22.94 pCt.	22.77 22.73 pCt.

Es hat somit, wie auch aus der Untersuchung der Reductionsprodukte etc. erhellt, die salpetrige Säure hier eintheils eine Methangruppe durch die Nitrosogruppe ersetzt<sup>1)</sup>), wie dies Geuther für das Triäthylamin nachgewiesen hat, andererseits die Bildung einer Nitrogruppe im Benzolkern veranlasst. Das gleiche Nitronitrosoproduct wird aus dem bei 99° schmelzenden Nitrosamin des Trimethylphenylendiamins erhalten, wenn dasselbe in saurer Lösung mit einem Ueberschusse von Natriumnitrit versetzt wird.

Beim Erhitzen des so erhaltenen Produktes mit Säuren entweicht Stickoxyd; das Spaltungsprodukt mit Salzsäure wurde als wenig zur Untersuchung einladendes, braunes Oel erhalten. Dasselbe gibt mit Platinchlorid ein orangegelbes, krystallinisches Salz, dessen Analyse für das Vorliegen eines Nitrotrimethylparaphenyldiamins spricht.

Die Analyse des Platinsalzes ergab:

Berechnet für	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{NC}_2\text{H}_6 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \\   \\ \text{NO}_2 \end{array} \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_2$	Gefunden
Pt	24.60 pCt.	24.32 24.41 24.60 pCt.

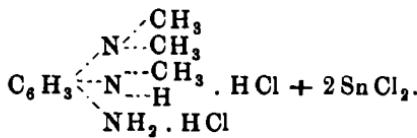
Wie mit Säuren gibt der Nitronitrosokörper beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Stickoxyd ab; es wird eine gegen 210° schmelzende Acetylverbindung erhalten neben viel schmierigen Produkten. Wir haben einige Nitrosamine auf ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid geprüft und gefunden, dass immer Stickoxyd entweicht und die entsprechende Acetylverbindung gebildet wird.

Das Nitronitrosamin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin. Aus Essigsäure erhält man es in schönen, dunkelroth gefärbten Nadeln, ebenso aus Alkohol.

#### Trimethyltriamidobenzol.

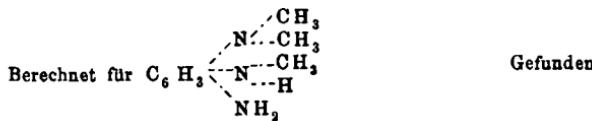
Das erhaltene Nitronitrosamin wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt; es gab ein aus Wasser schön krystallisirendes Zinndoppel-salz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Geuther, Jahresbericht 1866, S. 451.



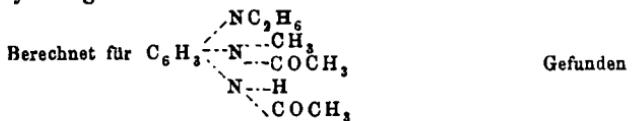
	Berechnet	Gefunden
N	6.8 pCt.	6.51 pCt.
Sn	38.3 -	37.9 -
Cl	34.6 -	35.1 -

Dasselbe wurde mit Natronhydrat zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Base als krystallinischer, weisser Rückstand; dieselbe wird aus Ligroin umkrystallisiert und so in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die sich nach einiger Zeit an der Luft rosa färben. Die Analyse ergab:



	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Gefunden
C	65.45 pCt.	65.60 — — pCt.
H	9.09 -	9.48 — — -
N	25.45 -	— 25.73 25.34 -

Die Base siedet ohne Zersetzung bei 294° und schmilzt bei 90°; sie ist löslich in Wasser, giebt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung eine tief blaue Färbung. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid erhält man eine Acetylverbindung, die aus Wasser umkrystallisiert in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 184° erhalten wird. Die Analyse ergab:



	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Gefunden
C	62.65 pCt.	62.22 — — pCt.
H	7.63 -	7.86 — — -
N	16.86 -	— 17.20 17.28 -

Es ist somit Diacetyltriamidobenzol.

Ein drittes bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethylparaphenylendiamin entstehendes Oxydationsprodukt, ein hell gelb gefärbter, leichter in Essigsäure löslicher Körper als das beschriebene Nitronitrosamin vom Schmelzpunkt 66° ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.