

457. C. Wurster u. H. F. Morley: Ueber Tetramethylmeta-phenylenediamin.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 30. August.)

Die Leichtigkeit, mit welcher die methylirten Derivate des Paraphenylenediamins in gefärbte Produkte übergehen, veranlasste uns, auch das methylirte Metaphenylenediamin darzustellen und auf diese Eigenschaft zu untersuchen.

Das tetramethylirte Metaphenylenediamin ist viel beständiger als das entsprechende Paraproduct, giebt diese Farbenerscheinungen nicht, sondern sowohl mit Brom als mit Salpetersäure leicht fassbare Substitutionsprodukte.

Die tetramethylirte Base erhielten wir durch Methylieren des Phenylendiamins im zugeschmolzenen Rohre. Wir erhitzten 10 g der Base mit 16 g Salzsäure und 20 g Methylalkohol 8 Stunden auf 180 bis 190°, bei welcher Temperatur jedoch viel Chlormethylat gebildet wird. Der schwach bräunlich gefärbte Röhreninhalt wurde mit Natronlauge versetzt, es schied sich an der Oberfläche ein braunes Oel ab, welches abgehoben, mit dem ätherischen Auszug der Mutterlauge vereinigt, mit Aetzkali getrocknet und destillirt wurde.

Der Siedepunkt liegt bei 256 (corr.).

Das Tetramethylmetaphenylenediamin ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, welches, in eine Kältemischung gebracht, nicht erstarre.

Es ist wenig löslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_4N_2(CH_3)_4$	Gefunden
C	73.17	74.11
H	9.77	10.36
N	17.08	16.03.

Das salzaure Salz, aus alkoholischer Lösung der Base durch Zusatz von Alkohol und Aether erhalten, fällt zuerst als Oel nieder, nach einigen Stunden krystallisiert dasselbe in wohl ausgebildeten, durchsichtigen, messbaren Krystallen. Das Salz ist hygroskopisch, nach einigen Stunden ist es an der Luft vollständig zerflossen.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

	Ber. für $C_6H_4N_2(CH_3)_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$	Gefunden
Cl	26.01	25.54.

Die Wasserbestimmung ist nicht genau auszuführen, da die Substanz schon bei 100° durch Sublimation immer leichter wurde.

Die Base verbindet sich mit Jodmethyl unter Wärmeentwickelung zu dem in Aether unlöslichen Monoiodmethylat des Tetramethylmeta-phenylenediamins.

Das Jodmethylat ist basischer Natur und bildet Salze, es' ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man sehr schön ausgebildete, messbare Kry-stalle von ziemlicher Grösse.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6 H_4 N_2$	$\begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ \\ (CH_3)_2 CH_2 J \end{array}$	$+ H_2 O$	Gefunden
J	39.26	39.19	39.11.

Das Jodmethylat schmilzt bei 192° und zersetzt sich bei dieser Temperatur in Jodmethyl und die freie tetramethylirte Base, welche bei 256° unverändert übergeht.

Löst man die tetramethylirte Base in Salzsäure und fügt eine Lösung von Brom hinzu, so treten keine Farbenerscheinungen ein, man fährt so lange mit dem Bromzusatte fort, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet.

Der Gefässinhalt erstarrt sogleich oder nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei; die Krystalle werden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Salzsäure und Aether gewaschen, aus kochendem Eisessig umkrystallirt, und, da dieselben hygroskopisch sind, in Vacuum getrocknet.

Die Analyse spricht für das Vorliegen des salzauren Salzes des Dibromtetramethylmetaphenyldiamins.

Ber. für $C_6 H_2 Br_2 N_2 (CH_3)_4 2HCl$	Gefunden
Br Cl	58.48

57.66 57.00.

Die freie Base, aus dem salzauren Salze durch Zusatz von Natriumlauge als Oel erhalten, ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Salpetersäure wirkt auf die Lösung des Tetramethylmetaphenyldiamins in Eisessig leicht ein. Man erwärmt noch einige Zeit; beim Fällen mit Wasser erhält man einen gelben, krystallinischen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünnten Alkohol oder Benzol bei 132° schmilzt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für das Vorliegen des Nitrosamins des Trinitrotrimethylmetaphenyldiamins sprechen.

Ber. für $C_6 H(N O_2)_3 N_2$	$\begin{array}{c} (CH_3)_3 \\ \\ NO \end{array}$	Gefunden
C	34.39	35.37
H	3.18	3.62
N	26.75	27.39 27.35.

Der Körper giebt die Liebermann'sche Reaction und wird durch kochende Salzsäure verändert.

Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.