

457. C. Wurster u. H. F. Morley: Ueber Tetramethylmetaphenylendiamin.

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

(Eingegangen am 30. August.)

Die Leichtigkeit, mit welcher die methylylirten Derivate des Paraphenylendiamins in gefärbte Produkte übergehen, veranlasste uns, auch das methylylirte Metaphenylendiamin darzustellen und auf diese Eigenschaft zu untersuchen.

Das tetramethylylirte Metaphenylendiamin ist viel beständiger als das entsprechende Paraprodukt, giebt diese Farbenererscheinungen nicht, sondern sowohl mit Brom als mit Salpetersäure leicht fassbare Substitutionsprodukte.

Die tetramethylylirte Base erhielten wir durch Methylyliren des Phenylendiamins im zugeschmolzenen Rohre. Wir erhitzen 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 Tetramethylmetaphenylendiamin ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, welches, in eine Kältemischung gebracht, nicht erstarrte.

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 salzsaure Salz, aus alkoholischer Lösung der Base durch Zusatz von Alkohol und Aether erhalten, fällt zuerst als Oel nieder, nach einigen Stunden krystallisirt dasselbe in wohlausgebildeten, 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 Wärmeentwicklung zu dem in Aether unlöslichen Monoiodmethylat des Tetramethylmetaphenylendiamins.

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 Krystalle von ziemlicher Grösse.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_4N_2 \begin{matrix} \nearrow (CH_3)_2 \\ \searrow (CH_3)_2CH_2J \end{matrix} + H_2O$		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 Farbenscheinungen ein, man fährt so lange mit dem Bromzusatz 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 salzsauren Salzes des Dibromtetramethylmetaphenylendiamins.

Ber. für $C_6H_2Br_2N_2(CH_3)_4 \cdot 2HCl$		Gefunden	
Br Cl	58.48	57.66	57.00.

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

Salpetersäure wirkt auf die Lösung des Tetramethylmetaphenylendiamins in Eisessig leicht ein. Man erwärmt noch einige Zeit; beim Füllen 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 Trinitrotrimethylmetaphenylendiamins sprechen.

Ber. für $C_6H(NO_2)_3N_2 \begin{matrix} \nearrow (CH_3)_3 \\ \searrow NO \end{matrix}$		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.