

Wir haben dann auch aus Dimethylamidotriphenylmethan ein Jodmethylat dargestellt, welches sich in jeder Weise mit dem aus Amidotriphenylmethan erhaltenen als identisch erwies. (Gef. 29.31 pCt. J; ber. 29.6 pCt.)

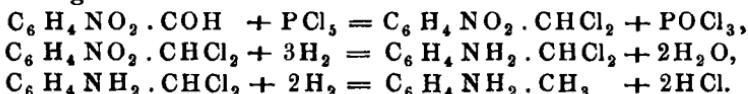
Wir wollen hier noch erwähnen, dass die Salze des Dimethylamidotriphenylmethans bei der Kälte des vergangenen Winters ebenfalls leicht krystallisirten. Sie sind im reinen Zustande ebenso schön, wie die des Amidotriphenylmethans.

Das Studium des Amidotriphenylmethans gegen salpetrige Säure bleibt vorbehalten.

**176. Oskar Widman: Ueber eine neue Darstellungsmethode von Metatoluidin.**

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 23. März 1880.)

Bisher ist nur eine im Jahre 1870 von Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup> aufgefondene Darstellungsmethode von Metatoluidin bekannt. Da dieses Verfahren jedoch sehr mühsam und langwierig ist, habe ich Versuche gemacht, auf einem anderen Wege diese Verbindung darzustellen durch Ueberführen des Metanitrobenzaldehyds mit Phosphor-pentachlorid in Metanitrobenzalchlorid und Reduciren dieses Chlorids zu einem gechlorten Metatoluidin, von welchem man erwarten durfte, dass es sich leicht entchlören liesse, da die Chloratome in der Seitenkette stehen würden. Die Reaktionen würden dann nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Die ausgeführten Versuche haben dieses auch völlig bestätigt und die Methode hat sich als leicht ausführbar und auch für die Darstellung grösserer Mengen Metatoluidin geeignet erwiesen. Man kommt schnell und durch ganz glatte Reaktionen zum Ziele.

Reiner krystallisirter Metanitrobenzaldehyd wird in kleinen Portionen in Phosphor-pentachlorid (ich habe gewöhnlich 9 Th.  $\text{PCl}_5$  auf 5 Th.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  angewandt) unter Umschütteln und Vermeiden grösserer Temperaturerhöhungen eingetragen. Nach beendigter Reaktion giesst man den Kolbeninhalt in viel kaltes Wasser, wäscht schleunigst einige Male mit kaltem Wasser aus und löst dann die schon erstarre Masse in Alkohol auf. Zuweilen enthält jedoch das Reaktionsprodukt noch einen anderen Körper, der sich in Alkohol

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 1 u. 156, 83.

und Aether sehr schwer löst; man nimmt daher zweckmässig eine kleine Probe und sieht zu, ob der feste Körper sich in Aether ganz und gar löst. Bleibt etwas dabei ungelöst, so wird die ganze Masse mit Aether ausgeschüttelt, die trübe Flüssigkeit durch Leinwand filtrirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Schon nach einer Krystallisation schmilzt der Körper bei 65° C. und ist vollkommen rein. Um ihn zu reduciren, löst man in Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure zu, kühlt die Lösung auf mindestens 10° C. ab und trägt dann, unbekümmert darum, ob etwas von dem Chloride sich wieder abgeschieden hat, Zinkstaub so langsam ein, dass die Temperatur nicht über etwa 12° steigt. Wenn alles Chlorid gelöst ist und eine herausgenommene, kleine Probe auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt, wird die Lösung erwärmt und eine ziemlich heftige Wasserstoffentwicklung während 2 Stunden unterhalten, um alles Chlor aus dem Radikal zu eliminiren. Bei kleineren Mengen Chlorid ist die Reaktion nach etwa 2 Stunden beendet und ist es vortheilhaft immer nur kleinere Portionen auf einmal zu reduciren. Die Lösung wird durch Kochen von Alkohol befreit und mit Natronlauge übersättigt. Beim Destilliren im Wasserdampfstrom geht das Metatoluidin als ungefärbtes Oel über.

Das so erhaltene Metatoluidin siedet bei 197 — 200° C. und zeigt ein specifisches Gewicht, welches dem des Wassers sehr nahe liegt; mit Wasser gemischt, sammelt es sich sehr langsam in grossen Kugeln in dem obereu Theile der Flüssigkeit (Beilstein und Kuhlberg fanden für das Metatoluidin 0.998 spec. Gew. bei 25° C.). Es zeigt sich bei der Analyse chlorfrei und giebt die bekannte Chlorkalkreaktion. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisiert in rosettenförmig gruppirten, dünnen Blättchen aus einer concentrirten, wässrigen Lösung und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz,  $(C_7H_7NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ , krystallisiert in gelben, feinen Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Gefunden	Berechnet
31.41 pCt.	31.51 pCt.

Das Metanitrobenzalchlorid,  $C_6H_4NO_2 \cdot CHCl_2$ , war bisher nicht in reinem Zustande bekannt<sup>1)</sup>. Es krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung entweder in dünnen, farblosen, vier- oder sechseitigen, tafelförmigen Blättern oder weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° C. Der Körper ist in kochendem Alkohol und in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich.

<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg (Ann. Chem. Pharm. 146, 834) haben das Benzalchlorid nitrit und ein Oel bekommen, welches sie für Metanitrobenzalchlorid hielten. Später haben jedoch Hübner und Bente erwiesen, dass bei dieser Reaktion nur Paraverbindung sich bildet.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>7</sub>	40.52	40.78
H <sub>5</sub>	2.46	2.43
N	—	6.79
Cl <sub>2</sub>	34.30 34.48	34.47.

Reducirt man das Nitrobenzalchlorid bei niederer Temperatur mit der berechneten Menge Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung, so bildet sich eine noch chlorhaltige Base, die aus der mit Natriumcarbonat neutralisierten Lösung mit Natriumacetat ausgefällt und mit Aether extrahirt werden kann. Bei dem Entfernen des Aethers bleibt ein Oel, welches mit Salzsäure ein in Wasser äusserst leicht lösliches Salz bildet. Das Platindoppelsalz ist gleichfalls in Wasser sehr leicht löslich. Die Base ist jedoch leicht zersetzblich.

Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass alle erwähnten Reaktionen ganz glatt und quantitativ verlaufen. Geht man von Bittermandelöl aus, so hat man nur zu beachten, dass man das Nitrieren sehr langsam und vorsichtig vornehmen muss, um eine gute Ausbeute zu bekommen. Wenn man die Temperatur des Säuregemisches (10 Vol. Schwefelsäure, 5 Vol. rauchende Salpetersäure auf 1 Vol. Benzaldehyd) nicht höher als 15° C. gehen lässt, so erhält man leicht das Gewicht des angewandten Benzaldehyds an reinem krystallisierten Nitrobenzaldehyd.

München, 13. März 1880.

#### 177. V. Hemilian: Zur Synthese des Naphtyldiphenylmethans.

(Eingegangen am 23. März 1880.)

In dem soeben mir zugekommenen 4. Hefte dieser Berichte S. 358 befindet sich eine Mittheilung des Herrn A. Lehne über die Darstellung des Naphtyldiphenylmethan durch Condensation von Benzhydrol und Naphtalin. Dieses veranlasst mich, zu bemerken, dass ich den genannten Kohlenwasserstoff nach demselben Verfahren bereits vor längerer Zeit dargestellt und über denselben im December vorigen Jahres in der chemischen Sektion der VI. Naturforscherversammlung zu St. Petersburg<sup>1)</sup> berichtet habe.

Als Condensationsmittel wandte ich, statt Phosphorsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure an und reinigte das Produkt nach der Destillation durch mehrmaliges Krystallisiren aus heissem Eisessig. Das so gereinigte Naphtyldiphenylmethan bildet schneeweisse, nadelförmige Krystalle, welche constant bei 150° (Geissler's Normal-

<sup>1)</sup> Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. Bd. XII (2) 4.