

Dieser Körper färbt sich sehr rasch dunkel, ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem dagegen unter Zersetzung sehr leicht löslich.

Auch liefert das Dipropylketin wie das Diäthylketin eine charakteristische Bromverbindung. Löst man dasselbe in Essigsäure auf und versetzt mit Bromwasser, so fällt ein schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der getrocknet, schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sublimirt. Die Verbindung ist ebenso unbeständig wie die des Diäthylketins.

Das weitere Studium der „Ketine“ möchte ich mir vorbehalten.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

412. W. Michler und S. Pattinson: Zur Kenntniss der Diphenyl- und Ditolylverbindungen.

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Bd. XII, 1171 dieser Berichte hat der eine von uns die Mittheilung gemacht, dass man durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Dimethylanilin eine krystallisirbare Verbindung erhält. Die Darstellung dieses Körpers hat indessen Hr. Salathé¹⁾ in seiner Dissertation beschrieben. Diese Verbindung lässt sich am leichtesten dadurch erhalten, dass man Dimethylanilin mit dem 3 bis 4fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure im Oelbad auf eine Temperatur von 180—210° erhitzt. Während des Erhitzens entweichen Wasser und schweflige Säure. Nach etwa 6—8stündigem Erhitzen bildet das Reaktionsprodukt eine syrupdicke Masse, dieselbe wird in Wasser gegossen und mit Natronhydrat gefällt. Durch Destillation wird das noch unangegriffene Dimethylanilin entfernt und der neue Körper hinterbleibt in braunen Flocken. Zur weiteren Reinigung desselben bedient man sich am besten seines salzsauren Salzes, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Man löst die rohe Base in Salzsäure und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ab, alsdann filtrirt man die Krystalle ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach. Wiederholt man die Operation einigemal, so erhält man das Chlorhydrat hübsch weiss, es wird alsdann in wässriger Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen und das Präcipitat aus Alkohol umkrystallisirt. Auch durch Destillation des Rohprodukts kann die Verbindung gereinigt werden.

Die Verbindung bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose Krystalle, welche in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind, leichter

¹⁾ Inanguraldissertation, Zürich 1879.

dagegen in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° C., der Siedepunkt über 360° C. Mit Oxydationsmitteln zeigt die Verbindung sehr charakteristische Farbenreaktionen, so giebt sie z. B. beim Zusammenbringen mit Eisenchlorid, Kupferchlorid, chromsaurem Kali eine Grünfärbung.

Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel eines Tetramethylbenzidins von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	80.32	80.52	79.93 pCt.
H	8.66	8.74	8.42 -
N	11.23	10.61	— -

Gegenüber Säuren verhält sich die Base zweiatomig. Von den Salzen wurden die Halogenhydrate hergestellt und analysirt.

Chlorhydrat: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, 2HCl bildet weisse, feine Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.6	22.92 pCt.

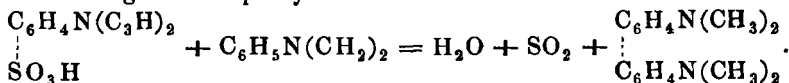
Bromhydrat: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, 2HBr weisse Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Br	39.80	39.49 pCt.

Jodhydrat: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, 2HJ bildet weisse Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
J	51.1	50.8 pCt.

Die Bildung des Tetramethylbenzidins aus Dimethylanilin lässt sich ohne Zweifel dadurch erklären, dass sich zunächst Dimethylanilinsulfosäure bildet, welche, unter Mitwirkung von Schwefelsäure als wasserentziehendem Agens, auf noch unangegriffenes Dimethylanilin unter Abspaltung von Wasser und schwefliger Säure einwirkt und so die Bildung eines Diphenylderivats veranlasst:



Es wurde noch versucht die Verbindung in anderer Weise zu erhalten, so z. B. durch Einwirkung von Natrium auf Bromdimethylanilin, allein es konnte hierbei kein Diphenylderivat erhalten werden,

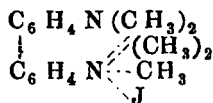
es bilden sich nur schmierige Produkte. Dagegen entsteht die Base in geringer Menge bei der Oxydation des Dimethylanilins mit Bleisuperoxyd. Zu diesem Zweck löst man Dimethylanilin in Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbade und trägt alsdann in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschütteln Bleisuperoxyd ein. Nach beendeter Reaktion filtrirt man ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak und destillirt das Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab. Der Rückstand wird alsdann wie oben weiter angegeben mittelst des Chlorhydrats oder durch Destillation gereinigt; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte die Verbindung alle Eigenschaften des Tetramethylbenzidins.

Eine Platinbestimmung des Doppelsalzes des salzsauren Salzes mit Platinchlorid gab auch für diese Verbindung stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	29.94	29.69	29.65 pCt.

Dieselbe Verbindung ist schliesslich auch noch erhalten worden durch direkte Methylierung des Benzidins selbst. Zu diesem Zweck wurde Benzidin in Methylalkohol gelöst und mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf eine Temperatur von 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten ist beim Oeffnen der Röhre sehr starker Druck vorhanden. Der Röhreninhalt besteht aus einer gelben krystallinischen Masse. Dieselbe wurde aus der Röhre mit Wasser gespült und nach dem Verdampfen des noch vorhandenen Methylalkohols in Salzsäure gelöst. Aus der salzsauren Lösung fällt Ammoniak die Verbindung wieder aus. Dieselbe wurde mehrereremal aus heissem Wasser umkrystallisirt und es wurde der Körper hierbei in schönen weissen Nadeln erhalten. Dieselben erwiesen sich jodhaltig. In heissem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich. In Salzsäure löst sie sich leicht und wird daraus durch Ammoniak wieder unverändert niedergeschlagen. Die Verbindung schmilzt bei 263° C. Mit Eisenchlorid und chromsaurem Kali giebt sie keine Farbenreaktionen.

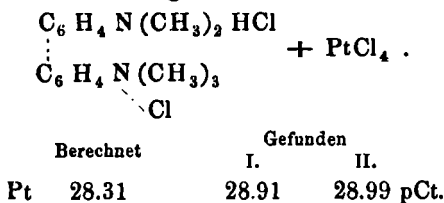
Die Analysen gaben Zahlen, die für ein Ammoniumjodür von der Zusammensetzung:



sprechen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	53.40	53.88	— pCt.
H	6.00	6.25	— -
J	33.24	33.96	33.35 -

Ammoniumchlorür. Digerirt man das obige Jodür unter kräftigem Umschütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber, so geht es vollständig nach längerer Einwirkung in das entsprechende Ammoniumchlorür über, dasselbe krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Krystallen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Mit Platinchlorid liefert der Körper in salzsaurer Lösung ein gelbes Doppelsalz von der Zusammensetzung:



Verhalten des Ammoniumjodürs bei der trockenen Destillation. Vermischt man das Ammoniumjodür mit Natronkalk und erhitzt das Gemenge in einer Verbrennungsröhre im Verbrennungssofen, so wird es zersetzt in Tetramethylbenzidin und Jodmethyl. Das erstere destillirt in die Vorlage und zeigt nach der Reinigung alle Eigenschaften des Tetramethylbenzidins.

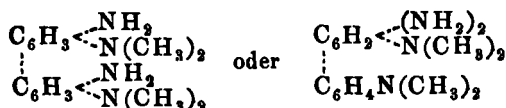
Dinitrotetramethylbenzidin. In der Absicht ein Nitrosoderivat des Tetramethylbenzidins zu gewinnen, wurde letzteres in Salzsäure gelöst und in kleinen Portionen in die kalt gehaltene salzsaure Lösung unter tüchtigem Umschütteln eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit gegossen. Sofort scheidet sich ein rothgelber, flockiger Niederschlag ab, derselbe wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt und bildet dann hübsche, rothe Nadeln, welche bei 188° C. schmelzen.

Die Analysen gaben Zahlen, die nicht auf ein Nitrosoderivat, sondern auf ein Dinitroderivat des Tetramethylbenzidins stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	58.18	57.74	57.95 pCt.
H	5.45	5.74	5.36

Diamidotetramethylbenzidin. Reducirt man das Dinitrotetramethylbenzidin mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat der Diamidoverbindung. Dasselbe wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten filtrirt man die Krystalle ab, wäscht mit Alkohol nach, löst alsdann in Wasser und fällt mit Ammoniak. Es scheidet sich hierbei die Diamidoverbindung in weissen Flocken ab. Dieselbe wird alsdann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in schönen, weissen Blättchen, welche in ihrem Aussehen mit dem Benzidin die grösste Aehnlichkeit haben und bei

168° C. schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, und in Wasser unlöslich. Gegen einige oxydirende Agentien zeigt die Verbindung charakteristische Farbenreaktionen: Wird eine Spur davon mit einem Tropfen Salzsäure und einem Tropfen Eisenchlorid befeuchtet, so entsteht eine violette Färbung, welche auch nach starkem Verdünnen mit Wasser dieselbe bleibt. Mit chromsaurem Kali und Braunstein entsteht eine braunrothe Färbung, die nach dem Verdünnen mit Wasser noch stark roth erscheint. Die Analysen der Substanz gaben Zahlen, welche für die Formel eines Diamidotetramethylbenzidins von der Zusammensetzung

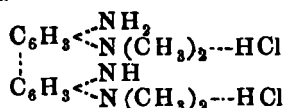


stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	71.11	71.07	70.91 pCt.
H	8.15	7.72	8.20 -

Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und verhält sich Säuren gegenüber zweisäurig. Von den Salzen wurde das Chlor- und Jodhydrat analysirt.

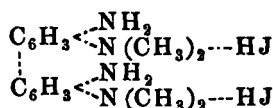
Das Chlorhydrat



wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure, Eindampfen der salzsauren Lösung bis zur beginnenden Krystallisation, Abfiltriren und Auswaschen der Krystalle mit absolutem Alkohol. Es bildet schöne farblose Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind. Die bei 110° C. getrocknete Substanz gab für das Chlorhydrat obiger Formel stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.70	20.31 pCt.

Das Jodhydrat

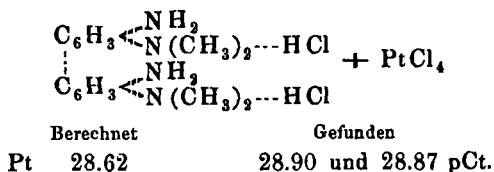


in analoger Weise hergestellt wie das Chlorhydrat bildet sternförmig gruppirte Nadeln und ist in kaltem Wasser ebenfalls schwer löslich.

Eine Jodbestimmung ergab:

Berechnet	Gefunden
J 48.29	48.30 pCt.

Das Platindoppelsalz aus dem salzsauren Salz mittelst PtCl_4 hergestellt bildet ein hellgelbes Pulver. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Tetraäthylbenzidin.

In ähnlicher Weise wie Schwefelsäure auf Dimethylanilin einwirkt, reagiert sie auch auf Diäthylanilin. Letzteres wurde mit ungefähr der vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden auf eine Temperatur von $180\text{--}210^\circ \text{C.}$ erhitzt. Hierauf wurde die Masse in Wasser gegossen und nun mit Natronhydrat alkalisch gemacht. Auch hier scheiden sich graue Flocken einer neuen Verbindung ab. Dieselben werden abfiltrirt und das noch unangegriffene Diäthylanilin mit Wasserdämpfen weggetrieben. Der Rückstand wird alsdann in Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und hierauf mit Ammoniak niedergeschlagen. Durch Umkrystallisiren erhält man die Verbindung in schönen, weissen gekrümmten Nadeln, welche bei 85°C. schmelzen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, hingegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Gegen oxydirende Agentien zeigt sie charakteristische Farbenreaktionen. Mit Eisenchlorid und chromsaurem Kali giebt sie eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Wasser sofort in gelb übergeht. Kaliumpermanganatlösung wird beim Schütteln mit der Base entfärbt, auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure entsteht ebenfalls Gelbfärbung.

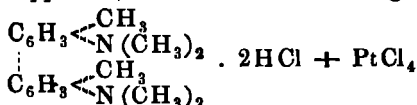
P. W. Hofmann hat bereits durch direkte Aethylierung des Benzidins ein Tetraäthylbenzidin hergestellt vom Schmelzpunkt 85°C. Wir haben deshalb dieses ebenfalls durch direkte Aethylierung hergestellt, um es in seinen Reaktionen mit dem auf anderem Wege gewonnenen vergleichen zu können. Dasselbe stimmt in seinen Eigenschaften und Reaktionen mit dem unseren vollkommen überein, so dass also der von uns erhaltene Körper ohne Zweifel Tetraäthylbenzidin ist. Dieselbe Verbindung haben wir auch erhalten durch Oxydation des Diäthylanilins in schwefelsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd. Es wurde bei der Oxydation genau so verfahren, wie oben bei der Gewinnung des Tetramethylbenzidins durch Oxydation

angegeben wurde. Die erhaltene Verbindung stimmt in ihrem Schmelzpunkt und Reaktionen vollkommen mit Tetraäthylbenzidin überein.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung des Tetraäthylbenzidins bildet sich ein Körper, welcher aus Alkohol in hübschen rothen Nadeln krystallisirt, die bei 88° schmelzen.

Tetramethyldiamidoditolyl.

Erhitzt man Dimethylparatoluidin mit concentrirter Schwefelsäure unter denselben Bedingungen, wie bei der Darstellung des Tetramethylbenzidins aus Dimethylanilin und Schwefelsäure angegeben wurde, und reinigt alsdann das Reaktionsprodukt in derselben Weise wie dort angegeben, so erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol hübsche weisse Nadeln, welche bei 57° C. schmelzen; in Wasser sind sie unlöslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Die Lösung der Base in Salzsäure giebt auf Zusatz von Platinchlorid ein gelbgefärbtes Platindoppelsalz, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.71	29.01 und 29.03 pCt.

Die Verbrennung gab für die Formel eines Tetramethyldiamidoditolyls stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.59	80.39 pCt.
H	8.95	8.75 -
N	10.44	10.60 -

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

413. W. Michler und A. Sampaio: Zur Kenntniss der Diamidoditolylverbindungen.

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthodimethyltoluidin.

Unter denselben Bedingungen wie Schwefelsäure auf Dimethylanilin u. s. w. einwirkt, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, wirkt es auch auf Orthodimethyltoluidin ein. Das Erhitzen des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure wurde 8–10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 180–210° C. vorgenommen. Höheres Erhitzen