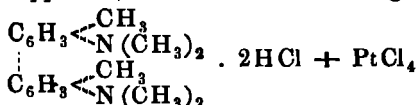


angegeben wurde. Die erhaltene Verbindung stimmt in ihrem Schmelzpunkt und Reaktionen vollkommen mit Tetraäthylbenzidin überein.

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

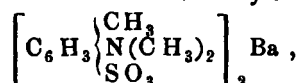
(über 230° C.) bewirkt eine tiefergehende Zersetzung, indem sich beim Alkalischemachen der Lösung des Reaktionsprodukts Dimethylaminogeruch bemerklich macht. Ein Zusatz von Phosphorsäureanhydrid bewirkt keine Verbesserung der Ausbeute an Ditolybase. Nach beendeter Reaktion wurde die Masse in Wasser gegossen und die saure Lösung mit Barythydrat abgesättigt. Alsdann wurde abfiltrirt, der Filtrerrückstand wurde bei Seite gestellt und in der weiter unten angegebenen Weise näher untersucht. Das alkalische Filtrat wurde durch Kohlensäure gefällt und nach dem Abfiltriren und Verdunsten ein gut krystallisirtes Barytsalz erhalten. Durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde daraus die freie Sulfosäure hergestellt. Dieselbe wurde mehreremale aus Wasser umkrystallisirt, aus dem sie in hübschen, grossen, glänzenden Prismen anschoss; in Alkohol ist sie unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Wasser. Beim Liegen an der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden matt und undurchsichtig. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf die Säure ein. Die Analysen der freien Säure gaben Zahlen, die für die Formel einer

Dimethyltoluidinsulfosäure,  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ CH_3 \\ SO_3H \end{array} \right.$ , stimmen.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	50.23	49.89	50.48	— pCt.
H	6.04	6.38	6.06	— -
S	15.92	—	—	15.61 -

Die Verbindung bildet gut krystallisirende Salze.

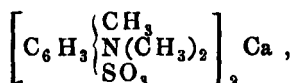
Dimethyltoluidinsulfosaures Baryum,



durch Neutralisiren der freien Säure mit Barythydrat erhalten, bildet sternförmig gruppirte Blättchen, ist leicht löslich in heissem Wasser und gewöhnlichem Alkohol. Das bei 130° C. getrocknete Salz gab bei der Barytbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.24	24.36 pCt.

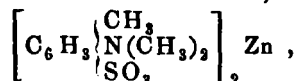
Dimethyltoluidinsulfosaures Calcium,



durch Digeriren der wässrigen Lösung der freien Sulfosäure mit Kalkhydrat erhalten, krystallisirt es aus Wasser in kleinen Warzen. Die bei 130° C. getrocknete Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ca	8.54	8.18 und 8.43 pCt.

Dimethyltoluidinsulfosaures Zink,



durch Digeriren der Lösung der freien Sulfosäure mit Zinkoxydhydrat erhalten, bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Eine Zinkbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Zn	13.18	13.23 pCt.

Der oben erwähnte Niederschlag von schwefelsaurem Baryt enthält nach dem Abfiltriren neben freiem Orthodimethyltoluidin noch eine Base in allerdings geringer Menge. Um dieselbe zu isoliren, wurde der gesammte Filtrerrückstand nach dem Auswaschen in einer Schale mit Salzsäure gekocht, die saure Lösung alsdann von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt und hierauf mit Ammoniak niedergeschlagen.

Um das noch vorhandene Orthodimethyltoluidin zu entfernen, wurde die ammoniakalische Masse in einem Kolben der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe ausgesetzt und zwar so lange, bis das übergehende Destillat keine Spur einer milchigen Trübung von Orthodimethyltoluidin mehr zeigte. Es ist nothwendig, die geringsten Spuren von Orthodimethyltoluidin zu entfernen, weil geringe Mengen desselben das Krystallisiren der Base sehr erschweren.

Nachdem nun in der angegebenen Weise alles Orthodimethyltoluidin entfernt war, wurde nach dem Erkalten abfiltrirt und es blieben auf dem Filter graue Flocken zurück; dieselben wurden wiederholt in Salzsäure gelöst und wieder ausgefällt und gaben alsdann eine braune Lösung. Durch mehrmaliges Kochen mit Thierkohle wurde die Lösung alsdann farblos. Hierauf wurde mit Ammoniak gefällt und schliesslich aus absolutem Alkohol krystallisirt.

Die Verbindung hat in diesem Zustande die unangenehme Eigenschaft, dass sie sehr schwer krystallisirt. Lässt man nämlich die alkoholische Lösung verdunsten, so scheidet sich die Verbindung zunächst als ein Oel aus, das mehrere Tage lang flüssig bleibt, bei längerem Stehen jedoch nimmt es eine dickere Consistenz an und verwandelt sich allmählig in eine Krystallmasse, welche noch in eine schmierige Masse eingehüllt ist. Die Krystalle werden alsdann abfiltrirt und mit ganz wenig kaltem, absoluten Alkohol ausgewaschen, um die schmierigen Beimengungen zu entfernen. Der Filtrerrückstand wird nun wiederum in absolutem heissen Alkohol gelöst, beim Verdunsten desselben krystallisirt nun der neue Körper sofort aus, nachdem die Verunreinigungen beseitigt sind.

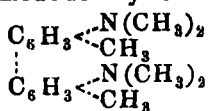
Da bei der angeführten Reinigungsmethode immer viel von der Substanz verloren geht, so haben wir uns mit Vortheil der Reinigung mittelst des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes bedient, einer Methode zur Reinigung organischer Basen, auf die E. Fischer aufmerksam gemacht hat.

Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt der Base in Salzsäure gelöst, alsdann eine concentrirte Lösung von Ferrocyankalium zugesetzt. Es scheidet sich sofort ein Theil des schwer löslichen ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes ab, während ein anderer Theil in Lösung bleibt. Man filtrirt ab, digerirt den Filtrerrückstand mit Natronhydrat, es scheidet sich dann die Base sofort als Oel wieder ab. Nach dem Erkalten wird wieder in Salzsäure gelöst und die saure Lösung mit Ferrocyankalium gefällt.

Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wird mit Natronhydrat niedergeschlagen, wobei die Base in schönen, weissen Flocken ausfällt, welche alsdann in der oben angeführten Weise aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden.

Der Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen leicht in heissem Alkohol, Ligroin und Aether. In kaltem Alkohol ist er etwas schwerer löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln, welche bei  $190^{\circ}$  schmelzen. Mit Oxydationsmitteln zeigt diese Verbindung sehr charakteristische Farbenreaktionen, so geben z. B. Spuren der freien Base mit einer Spur Eisenchlorid zusammengerieben eine grüne Färbung; mit chromsaurem Kali gibt sie eine gelbe Färbung. Diese Farbentöne sind auch nach starkem Verdünnen mit Wasser noch wahrnehmbar.

Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel eines Tetramethyldiamidoditolyl's von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
C	80.59	80.34 pCt.
H	8.95	8.74 -
N	10.44	10.75 -

#### Oxydation des Orthodimethyltoluidins mit Braunstein.

Bei Ausführung dieser Oxydation wurden je fünf Gramm Orthodimethyltoluidin in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter tüchtigem Umschütteln in kleinen Portionen mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und regenerirter Braunstein in der Kälte eingetragen. Gewöhnlich wurde ein Gewichtstheil Orthodimethyltoluidin auf zwei Gewichtstheile regenerirten Braunstein angewendet. Auch bei müssi-

gem Erwärmen auf dem Wasserbade kann die Oxydation vollführt werden. Nachdem aller Braunstein zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak niedergeschlagen und der Niederschlag abfiltrirt. Derselbe wurde nun in einen Kolben gebracht und das überschüssige Orthodimethyltoluidin mit überhitzten Wasserdämpfen abgetrieben. Der im Kolben bleibende Rückstand wurde alsdann abfiltrirt, mit Alkohol ausgezogen, um die neue Verbindung von den noch vorhandenen anorganischen Substanzen zu trennen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der basische Rückstand mit wässriger Jodwasserstoffsäure versetzt und die braune Lösung mit etwas Thierkohle gekocht; schon nach einmaligem Behandeln mit Thierkohle ist die Flüssigkeit fast klar.

Zur weitem Reinigung eignet sich am besten das so gewonnene jodwasserstoffsäure Salz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Dasselbe scheidet sich aus der kalten Lösung in grossen Krystallen aus und wird zur weitem Reinigung noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt. Versetzt man die wässrige Lösung des Jodhydrats mit Ammoniak, so scheidet sich die Base als compakter weisser Niederschlag ab. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages wird derselbe noch einige Male aus heissem Alkohol. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich der neue Körper in schönen, weissen, glänzenden Blättchen ab.

Dieselben sind in Wasser ebenfalls vollkommen unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether und in heissem Alkohol und ziemlich schwer löslich in kaltem.

Die Analysen gaben Zahlen, die ebenfalls für die Formel eines Tetramethyldiamidoditolyls sprechen

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	80.59	80.70	80.32 pCt.
H	8.95	10.00	9.22 -
N	10.44	9.99	—

Diese Verbindung ist vollkommen identisch mit dem Tetramethyldiamidoditolyl, welche durch direkte

#### Methylierung des Orthodiamidoditolyls

erhalten. Bei dieser Methylierung wurde in folgender Weise verfahren: 5 g Diamidoditolyl wurden mit 8 g concentrirter Salzsäure und 10 g Methylalkohol während vier Stunden zunächst auf 180° C. und dann langsam auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre ist immer sehr starker Druck durch gebildetes Methyloxyd vorhanden. Um die Reaktionsmasse zu reinigen, wurde dieselbe in Wasser gelöst und die salzsaure Lösung mit Thierkohle entfärbt. Alsdann wurde die Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen und die neue Base aus heissem Al-

kohol umkrystallisirt. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich sofort hübsche glänzende Blättchen ab, welche der Verbindung, welche aus Orthodimethyltoluidin durch Oxydation mit Braunstein erhalten wurde, durchaus gleichen. Um die Base völlig rein zu erhalten, wurde sie ebenfalls in das leicht krystallisirende Jodhydrat verwandelt, dasselbe mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und schliesslich die jodwasserstoffsäure wässrige Lösung durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, wobei alsdann die Base in schönen, weissen Blättchen erhalten wurde, welche ebenfalls genau bei 80° C. schmolzen und in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, chromsaures Kali und Kaliumpermanganat sich genau so verhalten, wie die aus Orthodimethyltoluidin und Braunstein erhaltene Verbindung. Versetzt man die salzsäure Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst roth, bei weiterem Zusatz von Nitrit scheiden sich alsdann gelbe Flocken eines aus Alkohol gut krystallisirenden Körpers ab.

Die Verbrennung des Tetramethyldiamidoditolyls ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	80.59	80.65	80.21 pCt.
H	8.95	9.08	8.95 -
N	10.44	10.14	—

Mit Salzsäure gibt die Base ein gut krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung  $\left[ \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right]_2 \cdot 2\text{HCl}$ , dasselbe krystallisirt in schönen weissen Nadeln; das bei 110° C. getrocknete Salz gab bei der Chlorbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.58	20.11 pCt.

Mit Platinchlorid wurde aus dem salzsauren Salz ein gelber, feinkrystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel:  $\left[ \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right]_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.70	28.48 pCt.

Verhalten des Bromorthodimethyltoluidins gegen concentrirte Schwefelsäure.

Bromorthodimethyltoluidin. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in folgender Weise verfahren: Orthodimethyltoluidin wurde in Eisessig gelöst und hierzu die berechnete Menge Brom unter Abkühlung eingetragen. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser und dann mit Natronhydrat versetzt, worauf sich das Ortho-

bromdimethyltoluidin als ein farbloses Oel abschied. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen, mit Natronkalk getrocknet und hierauf destillirt. Es siedet constant bei 244—245° C. unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es bildet eine farblose, in Wasser zu Boden sinkende Flüssigkeit, die in Eisessig, Alkohol und Aether löslich ist und besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch.

Dieses Bromorthodimethyltoluidin wurde auch aus Bromorthotoluidin durch direkte Methylierung mit Salzsäure und Methylalkohol erhalten. Bei der direkten Methylierung des Bromorthotoluidins wurden 5 g Base mit 10 g Methylalkohol und 8 g Salzsäure auf 180—200° C. während 4 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und die salzsaure Lösung mit Natronhydrat niedergeschlagen; durch Ausschütteln mit Aether wurde das Orthobromdimethyltoluidin erhalten, das fast vollständig bei 244° überdestillirte und in seinen sonstigen Eigenschaften vollständig mit dem auf obigem Wege erhaltenen Produkt übereinstimmte. Bei der Brombestimmung wurden folgende Werthe erhalten:

Berechnet für $C_9H_{11}NBr$	Gefunden
Br 37.38	37.40 und 37.37 pCt.

Das Bromorthodimethyltoluidin verhält sich Schwefelsäure gegenüber ähnlich wie Orthodimethyltoluidin. Erhitzt man es nämlich mit Schwefelsäure mehrere Stunden auf 200—210° C., so findet ebenfalls Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure statt und verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und versetzt die Lösung mit Natronhydrat, so scheidet sich ein neuer Körper in grauen Flocken ab. Durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen wird das unangegriffene Orthobromdimethyltoluidin abgetrieben und im Kolben bleibt alsdann die neue Verbindung. Dieselbe wird abfiltrirt und in Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von Ferrocyankalium scheidet sich ein Theil des schwer löslichen ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes ab, während ein anderer Theil desselben in dem Filtrat als solches gelöst bleibt. Das Filtrat wird zunächst für weitere Verwendung aufbewahrt, während man den Niederschlag mit Natronlauge zersetzt, alsdann abfiltrirt, und den Rückstand wieder in Salzsäure löst. Auf Zusatz von Ferrocyankalium fällt alsdann wieder ein Theil des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes aus.

Führt man diese Manipulationen mehrmals aus, so erhält man schliesslich die Gesamtbasis als ferrocyanwasserstoffsäures Salz, woraus sie durch Natronhydrat in weissen Flocken niedergeschlagen wird. Nach dem Abfiltriren wird das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt und man erhält den Körper nun in schönen weissen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 117° C., sind in Wasser unlöslich, jedoch leicht in heissem Alkohol, Ligroin und Aether. Mit Eisenchlorid giebt die Ver-

bindung keine Farbenreaktion, dagegen erhält man beim Zusammenbringen der Base mit einigen Tropfen Salzsäure und chromsaurem Kali eine schwache Gelbfärbung.

Die Ausbeute ist jedoch eine äusserst geringe, indem sich neben den Krystallen viel Schmieren bilden, die erst nach sehr langem Stehen Krystalle abscheiden. Die bei einer Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmen annähernd für die Formel eines Dibromtetramethyldiamidoditolyls. Auf völlig gute Zahlen mussten wir aus Mangel an Material verzichten.

Verhalten des Orthobromdimethyltoluidins zu Braunstein.

Die Oxydation des Orthobromdimethyltoluidins wurde in der Kälte in schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Je 5 g Bromorthodimethyltoluidin wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und ungefähr die doppelte Menge des berechneten Braunsteins allmählig unter tüchtigem Umschütteln zugesetzt. Schon bei Zusatz der ersten Portion regenerierten Braunsteins färbte sich die Flüssigkeit roth und entwickelte sich ein starker Chinongeruch. Nachdem aller Braunstein zugesetzt war, wurde die rothe Lösung mit Ammoniak gefällt, wobei sie sich fast entfärbte. Der Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hübsche weisse Blättchen. Dieselben waren bromfrei, schmolzen bei 80° und zeigten in ihrem Aussehen und in ihren Reaktionen die grösste Aehnlichkeit mit dem Tetramethyldiamidoditolyl vom Schmelzpunkt 80° C. Die Analysen bestätigten vollends die Identität mit Tetramethyldiamidoditolyl:

	Berechnet	Gefunden
C	80.59	80.05 pCt.
H	8.95	9.25 -
N	10.44	10.25 -

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 414. W. Michler und H. Walder: Ueber eine neue Bildungsweise des Carbotriphenylamins.

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

Nach den Versuchen von Michler und Moro (diese Berichte XII, 1166) reagirt Trichlormethylsulfochlorid mit Dimethylanilin genau wie Tetrachlorkohlenstoff, jedoch schon bei Zimmertemperatur, während  $\text{CCl}_4$  erst in starker Hitze wirkt. In der Absicht, ein substituirtes Guanidin zu erhalten, haben wir ein Gewichtstheil Trichlormethylsulfochlorid nach und nach in 4 Gewichtstheile Anilin eingetragen; es löste sich unter Erwärmen sofort. Die Lösung färbte sich anfangs