

## II. Versuche mit nicht angesäuerten Lösungen:

Die Verwendung derselben Flüssigkeiten ohne Ansäuerung mit Salpetersäure ergab entsprechende Resultate:

α) Bei Anwendung der säurefreien und nicht Chloralkalium enthaltenden Lösungen wurde die oben bezeichnete salzaure Quecksilberchloridlösung getrübt nach Einleiten von rund:

I.	II.	III.	IV.
1050	1520	1250	1420 ccm

β) Bei Benutzung der säurefreien, Chlorkalium enthaltenden Lösung nach Einleiten von rund

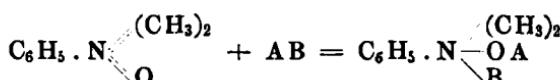
I.	II.	III.	IV.
5725	6200	5200	5650 ccm des rohen Acetylen.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass durch Zusatz von Chloralkalien die Zersetzungsfähigkeit reducirbarer Metallsalzlösungen bei geeigneten Mischungsverhältnissen erheblich erhöht und die Anwendung von Säuren zur Verhinderung des Entstehens explosiver Acetylen-metallverbindungen vermieden werden kann.

## 288. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Zur Kenntniss des Dimethylanilinoxyds.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wir haben uns nach der Entdeckung<sup>1)</sup> dieses so leicht durch Oxydation von Dimethylanilin zu erhaltenden Körpers mit seinem chemischen Charakter etwas näher vertraut zu machen gesucht und zu dem Ende zunächst sein Verhalten gegen schweflige Säure, gegen salpetrige Säure, gegen Jodmethyl und gegen Formaldehyd geprüft. Das Studium dieser vier Reactionen hat uns zu der Ueberzeugung gebracht, dass sie alle unter demselben Gesichtspunkt aufzufassen sind, dass nämlich alle im Sinne des Schemas:



verlaufen. Das als primäre Phase angenommene Additionsproduct war allerdings in keinem einzigen Falle isolirbar, die thatsächlich erhaltenen Substanzen sind vielmehr als Umwandlungsformen dieses hypothetischen Zwischengliedes zu betrachten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 342.

## I.

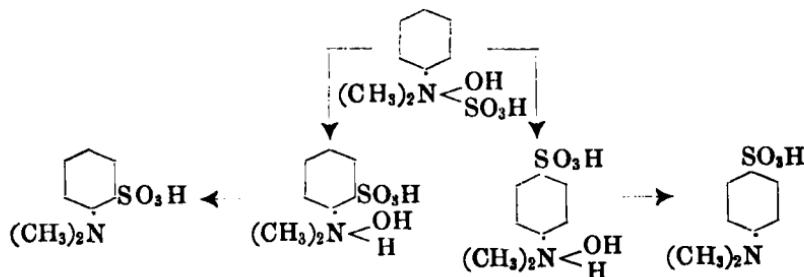
Schweflige Säure wirkt auf eine wässrige Lösung von Dimethylanilinoxyd schon bei 0°, selbst bei starker Verdünnung, sehr rasch ein und zwar unter Bildung folgender Substanzen:

1. Dimethylanilin (etwa 22 pCt.),
2. Dimethylanilin-*o*-sulfosäure (etwa 60 pCt.),
3. Dimethylanilin-*p*-sulfosäure ( > 20 > ),
4. Dimethylamido-*o*-phenol ( > 0.6 > ),
5. Dimethylamido-*o*-phenolsulfosäure (?).

Wir sind der Ansicht, dass der Prozess mit der Anlagerung der Elemente der schwefligen Säure beginnt:



Die so erzeugte aromatische Sulfaminsäure — unbeständig wie die übrigen Vertreter dieser Körperklasse — erfährt alsbald eine Umwandlung in verschiedenem Sinn: ein Theil zerlegt sich in Dimethylanilin und Schwefelsäure, ein anderer isomerisiert sich zu Sulfonsäuren, indem der Schwefelsäurerest überwiegend in die *o*-Stellung des Benzolkerns, zum geringeren Betrag in die *p*-Stellung wandert; diese Sulfosäuren zerfallen dann in ihre Anhydride und Wasser:



Soviel uns bekannt, vermag nach den vorliegenden Erfahrungen<sup>1)</sup> schweflige Säure (wenigstens bei Einhaltung unserer Versuchsanordnung s. unten) nur Vertreter der Hydroxylaminiklasse in Sulfonsäuren umzuwandeln; diese Sulfosäuren entstehen durch Isomerisation primär erzeugter Sulfaminsäuren<sup>2)</sup>:

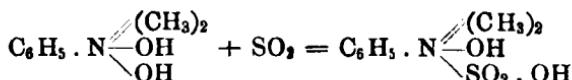


Die Wirkungsart der schwefligen Säure ist nach unserem Dafürhalten gegenüber dem Dimethylanilinoxyd und gegenüber dem Phe-

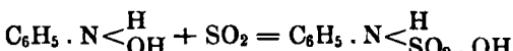
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1514.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2275 und 654.

nylhydroxylamin<sup>1)</sup> von gleicher Art; das kommt besonders deutlich zum Ausdruck, wenn man die erste Phase der Reaction zwischen Schwefeldioxyd und Dimethylanilinoxid in folgender Weise formulirt.



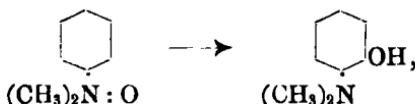
Dimethylanilinoxid.



Phenylhydroxylamin.

In beiden Fällen vertauscht alsdann die Sulfogruppe der zunächst erzeugten Sulfaminsäure ihren Platz mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns und zwar ausschliesslich (Phenylsulfaminsäure) oder ganz überwiegend (Dimethylanilinsulfaminsäure) mit dem orthoständigen<sup>2)</sup>.

Sehr eigenthümlich ist die Bildung des vierten, oben namhaft gemachten Körpers, des dimethylirten *o*-Amidophenols — eigenthümlich wegen der Umstände, unter denen sie erfolgt. Die intramolekulare Sauerstoffverschiebung, welcher diese Substanz ihre Entstehung verdankt:



vollzieht sich beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine eiskalte, verdünnte Lösung des Dimethylanilinoxys. Das ist auffällig, wenn man bedenkt, dass die gleiche Umlagerung durch wässrige Mineral-säuren (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht erzielt werden konnte, dass also die bei der Schwefeldioxyd-Reaction mitentstehende Schwefelsäure für den Isomerisationsprocess nicht — oder jedenfalls nicht allein — verantwortlich gemacht werden kann.

Wir kommen auf die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung ausführlich im Absatz V. zurück.

Die Menge des Dimethyl-*o*-amidophenols tritt übrigens gegenüber den andern drei Reactionsproducten vollständig in den Hintergrund; wir hätten dasselbe vermutlich ganz übersehen, wären unsere Versuche nicht in so ansehnlichem Maassstabe ausgeführt worden.

Neben der genannten Base scheinen auch geringe Quantitäten einer Dimethylamidophenolsulfosäure aufzutreten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 654 und Vierteljahrsschrift der Zürcher Naturforsch. Gesellsch. 1896, 176. Ferner: Bretschneider, Journ. prakt. Chem. 55, 286.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2275 u. 654.

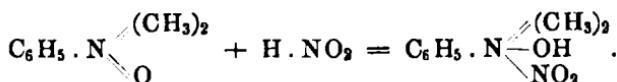
## II.

Analog der schwefligen wirkt die salpetrige Säure auf Dimethyl-anilinoxid ein. Sie erzeugt:

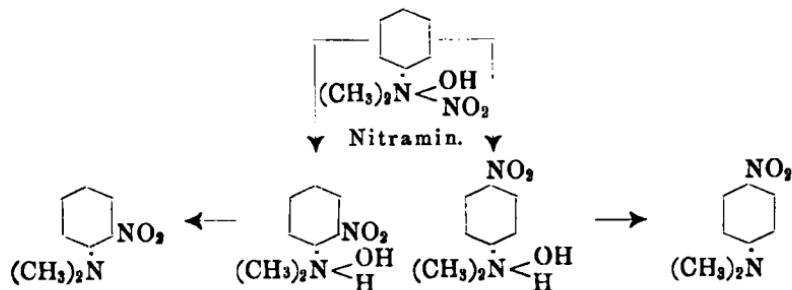
1. *p*-Nitrodimethylanilin (circa 55 pCt.),
2. *o*-Nitrodimethylanilin ( » 55 » ),
3. *p*-Nitrosodimethylanilin (kaum 1 pCt.),
4. Tetramethylbenzidin ( » 1 » ).

Drei von diesen Substanzen konnten durch directen Vergleich mit Typen unserer Sammlung identificirt werden, die vierte — bis vor Kurzem unbekannt — wurde dadurch als *o*-Nitrodimethylanilin agnoscirt, dass wir sie noch auf einem zweiten, über ihre Natur keinen Zweifel lassenden Weg, nämlich durch Methylierung von *o*-Nitranilin darstellten. Zum Ueberfluss haben wir sie ferner zu dem bisher unbekannten *o*-Amidodimethylanilin reducirt und dieses auf dem Umweg der Diazoverbindung in *o*-Oxydimethylanilin verwandelt<sup>1)</sup>. Letzteres erwies sich identisch mit dem von Peter Griess aus *o*-Amidophenol durch Methylierung hergestellten Präparat.

Auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-anilinoxid besteht nach unserem Dafürhalten die erste Phase der Reaction in einem Anlagerungsprocess:



Dieses Nitramin isomerisirt sich dann — nach Art anderer Arylnitramine (Diazosäuren) — indem die Nitrogruppe zum Theil die *o*-, zum Theil die *p*-Stelle des Benzolkerns aufsucht:

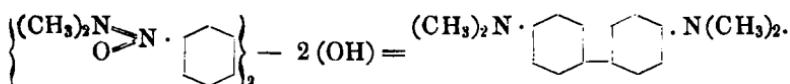


Bekanntlich lagert sich auch Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) äusserst leicht — schon durch Belichtung<sup>2)</sup> — in *o*- und in *p*-Nitranilin um.

<sup>1)</sup> Vergl. darüber die folgende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 361 und 364.

Der eben geschilderte Additionsvorgang stellt die Hauptreaction dar, welche sich zwischen Dimethylanilinoxid und salpetriger Säure abspielt; nebenher findet in verschwindendem Maass auch eine Reduction des Oxyds statt. Dieselbe führt theils zur Bildung von Dimethylanilin bzw. *p*-Nitrosodimethylanilin, theils aber — was bemerkenswerth ist — zur Bildung von Tetramethylbenzidin:



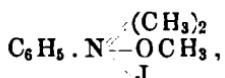
Das Benzidinderivat wurde mit einem auf gewöhnlichem Wege dargestellten Controlpräparat identificirt.

### III.

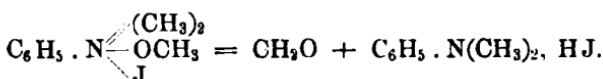
Aus der Wechselwirkung zwischen Dimethylanilinoxid und Jodmethyl gehen hervor:

1. Dimethylanilin und sein Jodhydrat,
2. Trimethylphenylammoniumjodid,
3. Dimethylanilinoxid-Sesquijodid,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{J}_3$ ,
4. Formaldehyd.

Des primären Einwirkungsproducts — als solches betrachten wir das Phenyldimethoxyethylammoniumjodid,



habhaft zu werden, ist uns auch in diesem Fall nicht gelungen; daselbe scheint ausserordentlich geschwind in Formaldehyd und jodwasserstoffsaurer Dimethylanilin zu zerfallen:



Schon wenige Minuten, nachdem man Dimethylanilinoxid und Jodmethyl (ohne Lösungsmittel) vermischt hat, macht sich der Aldehyd durch seinen stechenden Geruch in unverkennbarer Weise bemerkbar. Um ihn abzuscheiden, braucht man den wässrigen Extract des Reactionsproducts nur mit salzaurem *p*-Nitrophenylhydrazin zu versetzen; das für den Formaldehyd charakteristische<sup>1)</sup> Hydrazon,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1807.

$\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , scheidet sich alsdann in glänzend krystallinischen, gelben Flocken ab<sup>1)</sup>.

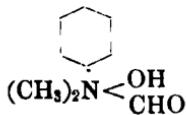
Das neben Formaldehyd aus dem hypothetischen quaternären Salz  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{J} \end{array} \text{OCH}_3$  erzeugte Dimethylanilinjodhydrat wird — wie wir durch besondere Versuche feststellten — durch noch unverändertes Dimethylanilinoxid sehr rasch unter Bildung freien Jods zerlegt, welches sich seinerseits — auch dies wurde durch einen Parallelversuch erbärtet — mit Dimethylanilinoxid zu dem prächtig krystallisrenden Sesquijodid,



vereinigt. Selbstverständlich entsteht zugleich Dimethylanilin, das man zum Theil als solches, zum Theil als jodwasserstoffsaurer Salz, zum Theil als quaternäres Jodmethylat vorfindet. Ein Theil der tertiären Base entsteht jedenfalls durch die Wirkung des Formaldehyds auf Dimethylanilinoxid (vergl. den folgenden Absatz).

#### IV.

Die Reaction zwischen Dimethylanilinoxid und Formaldehyd schliesst sich den bereits besprochenen insofern an, als auch hier nach unserer Meinung die erste Phase in einem Anlagerungsprocess besteht, dessen Product



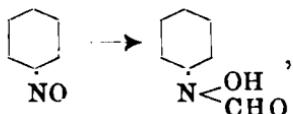
freilich nicht isolirt werden konnte; vielleicht kann man aus gewissen, im experimentellen Theil zu erwähnenden Farbreactionen vermutungs-

<sup>1)</sup> Es scheint eine Eigenthümlichkeit der mit dem pentavalenten Stickstoffatom verbundenen Methoxylgruppe zu sein, dass sie sich leicht in Formaldehyd und Wasserstoff spaltet; ich habe mit Herrn Grob auf dem Gebiet der gemischten Azoverbindungen schon vor längerer Zeit eine analoge Beobachtung gemacht. Wir fanden, dass ein *o*-Methylester vom Formelytypus  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{OCH}_3$  durch kurzes Aufkochen mit Wasser, ja sogar schon bei längerem Liegen in trocknem Zustand in Formaldehyd und  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$  zerfällt. Wir gedenken, später darüber im Zusammenhang mit Anderem Bericht zu erstatten.

Nach Dunstan und Goulding (Chem. Centralbl. 1899, I, 875) lässt sich auch die Base  $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \end{array} \text{O} \cdot \text{CH}_3$  in Trimethylamin, Formaldehyd und Wasser zerlegen. Beiläufig bemerkt, hatten wir unsere Beobachtungen über die Entstehung von Formaldehyd aus Dimethylanilinoxid und Jodmethyl schon mehrere Monate vor dem Erscheinen der Dunstan-Goulding'schen Arbeit gemacht.

Bamberger.

weise auf seine Gegenwart schliessen. Dass die in Verbindung mit dem Benzolkern befindliche Nitrosogruppe sich mit Formaldehyd zu einem Formylhydroxylamin vereinigen kann:



wird übrigens später am Beispiel des Nitrosobenzols bewiesen werden.

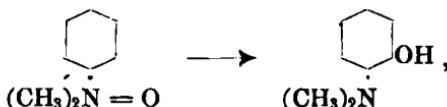
Das von uns als erste Reactionsphase betrachtete Additionsproduct  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ CHO \end{smallmatrix}$  konnte, wie gesagt, nicht isolirt werden; es zerfällt

in Ameisensäure und Dimethylanilin, von welchem — wenn der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird — 92 pCt. der berechneten Menge abgeschieden werden können, während bei höherer Versuchstemperatur (etwa 80°) die Ausbeute in Folge von Farbstoffbildung auf 65 pCt. herabsinkt.

Diese Zahlen weisen ein geringes Deficit auf; wir überzeugten uns, dass dasselbe auf die Entstehung geringer Mengen eines Nebenproducts zurückzuführen ist, welches sich als Dimethyl-o-amidophenol,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ , herausgestellt hat.

## V.

Das Auftreten dieses Isomeren des Dimethylanilinoxyds erscheint uns wegen der Umstände, unter welchen es constatirt wurde, sehr beachtenswerth. Wir sind demselben bisher zwei Mal begegnet: als wir das Oxyd der Einwirkung der schwefligen Säure<sup>1)</sup>, und dann wieder, als wir es der Einwirkung des Formaldehyds unterwarfen. In beiden Fällen vollzieht sich die Umlagerung:



gewissermaassen nur beiläufig, indem sie die jedesmalige Hauptreaction als quantitativ gänzlich zurücktretende Nebenerscheinung begleitet. Es kann kein Zweifel sein, dass beide Vorgänge in einem ursächlichen Zusammenhang mit einander stehen. Wir halten es für wahrscheinlich, dass der jedesmalige Hauptprocess die in der Translocation des Sauerstoffatoms bestehende Umlagerung als auslösender Reiz herbeiführt. Die offenbar energiereiche Molekel des Dimethylanilinoxyds wird

<sup>1)</sup> s. oben.

durch gewisse Anstösse veranlasst, unter theilweiser Abgabe ihres Energieinhalts ihre Atome zu dem stabileren Verband umzuordnen, wie er im isomeren Dimethylamidophenol vorliegt. Ein derartiger Anstoss ist z. B. die molekulare Erschütterung, in welche die Dimethylanilinoxydmolekel gerath, wenn sie durch Schwefeldioxyd in Dimethylanilin und dessen Sulfosäuren umgewandelt wird oder wenn sie eine Reduction durch Formaldehyd erfährt.

Dass nicht jedem beliebigen chemischen Process, dem man das Dimethylanilinoxyd unterwirft, eine derartig auslösende Wirkung kommt, geht aus der Thatsache hervor, dass — wenn die Reduction des Oxyds durch Zinn und Salzsäure oder durch Zink und Natronlauge bewerkstelligt wird — Dimethyl-*o*-amidophenol nicht accessorisch entsteht<sup>1)</sup>.

Man weiss aus den Untersuchungen von Skraup<sup>2)</sup>, dass sich Maleinsäure in Fumarsäure umlagert, wenn Reactionen gewisser Art (z. B. diejenige zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff) in einer wässrigen Maleinsäurelösung vor sich gehen. Wir sind der Ansicht, dass die von uns beobachtete Isomerisation des Dimethylanilinoxys ein analoges Phänomen darstellt.

## VI.

Ein Vergleich des Dimethylanilins mit seinem Oxyd ergibt tiefgehende Unterschiede. Das erstere besteht in wässriger Lösung nur als solches, nicht als quaternäre Ammoniumbase  $[C_6H_5.N(CH_3)_2H]OH$ , eine Lösung des Oxyds dagegen enthält nachweislich die Ionen des Phenyldimethoxyammoniumhydroxyds  $[C_6H_5.N(CH_3)_2.OH]OH$ , obwohl nur in ziemlich geringer Menge.

Das Dimethylanilin ist durch die ausserordentliche Reactionsfähigkeit seines »paraständigen« Wasserstoffatoms gekennzeichnet; dieser Eigenschaft verdankt es bekanntlich die mannigfaltige Ver-

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Herrn Paul Leyden. Bei Reduction von 20 g salzaurem Dimethylanilinoxyd mit Zinn und Salzsäure liessen sich dem quantitativ erzeugten Dimethylanilin durch Natronlauge Spuren eines sauren, nach Kresol riechenden Körpers entziehen, der kein Dimethyl-*o*-amidophenol war.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 1891, 107. Skraup vergleicht die Erscheinung mit derjenigen der Resonanz oder auch der Influenz. Nach Skraup »entstehen bei manchen chemischen Prozessen Schwingungen, die im Stande sind, in andern (im gewöhnlichen Sinn chemisch unbeteiligten) Molekülen wieder Schwingungen zu erzeugen, welche dann — sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, — eine totale Aenderung in der Structur herbeiführen«.

In unserem Fall gehen die auslösenden Schwingungen von Molekülen derselben Substanz aus.

wendung zu Condensationsproducten verschiedenster Art (Farbstoffen etc.). Dem Dimethylanilinoxyd fehlt diese Eigenthümlichkeit, denn:

1. es lässt sich mit Diazoniumsalzen nicht zu Azofarbstoffen combiniren;
2. es liefert unter der Einwirkung von Formaldehyd kein Analogon des Tetramethyldiamidodiphenylmethans;
3. es verwandelt sich, gemeinsam mit *p*-Amidophenol, *p*-Phenylen-diamin, *p*-Amidodimethylanilin etc. oxydirt, nicht in Farbstoffe der Indaminklasse;
4. es erzeugt beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink kein Grün;
5. es ist durch Phosgen nicht in einen violetten Farbstoff überführbar.

Es ist — kurz gesagt — als solches<sup>1)</sup> überhaupt nicht zur Farbstoffbildung befähigt. Diese Behauptungen gründen sich auf Parallelversuche, welche mit dem Dimethylanilin und seinem Oxyd unter den gleichen Bedingungen angestellt wurden.

Der Angriffspunkt, welchen die auf das Oxyd einwirkenden Agentien wählen, liegt nicht im Benzolkern, sondern in der Stickstoff-Sauerstoff-Bindung der Seitenkette.

Als Facit einer vergleichenden Betrachtung ergiebt sich, dass das Dimethylanilinoxyd im Gegensatz zu seiner Stammsubstanz nicht den Charakter (tertiärer) aromatischer Basen besitzt. Es ist viel eher den aliphatischen Aminen und insbesondere, soweit man bisher entscheiden kann, den (freilich noch nicht hinlänglich studirten) Trialkylaminoxyden der Fettreihe an die Seite zu stellen. Sein eigenthümliches Gepräge aber erhält es durch die ausgesprochene Fähigkeit zu intramolekularen Atomverschiebungen, durch welche es sich von den Fettaminen wesentlich unterscheidet.

### Experimenteller Theil.

Wir geben zunächst einen Nachtrag zu unserer ersten Mittheilung, welcher sich auf die

*Darstellung des Dimethylanilinoxyds und seines Chlorhydrats* bezieht. Nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> dauert es bisweilen lange, bis das salzaure Salz völlig erstarrt. Man kann den

<sup>1)</sup> Die Thatsache, dass sich Dimethylanilinoxyd mit Benzaldehyd zu Malachitgrün vereinigt (diese Berichte 32, 346), widerspricht obiger Behauptung nicht, denn die Farbstoffbildung erfolgt so langsam und quantitativ so unbefriedigend, dass sie die Annahme einer zunächst erfolgenden Reduction des Oxyds zu Dimethylanilin nicht nur zulässt, sondern sogar wahrscheinlich macht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 349.

Krystallisationsprocess, wie wir inzwischen fanden, erheblich beschleunigen, indem man die auf dem Wasserbade stark eingedampfte<sup>1)</sup>, noch überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung im luftverdünnten Raum (unter Durchsaugen eines schwachen Luftstroms) bei etwa 80° von den letzten Anteilen Wasser befreit. Sobald eine dem Destillirkolben entnommene Probe gänzlich erstarrt, vermischt man den noch warmen Gefäßinhalt mit dem etwa gleichen Volumen heissem, absolutem Alkohol und entleert in ein Becherglas. Beim Erkalten kry stallisiert das Chlorhydrat sehr rasch in weissen, seideglänzenden Nadeln. Weitere Mengen sind aus dem Filtrat durch Aetherzusatz zu erhalten.

Auch das Verfahren zur Darstellung des Dimethylanilinoxys<sup>2)</sup> lässt sich abkürzen, indem man die Lösung des im Mörser mit feuchtem Silberoxyd verriebenen und vom Chlorsilber getrennten, salzsauren Salzes auf dem Wasserbad bei mässiger Wärme bis zur Syrup consistenz einengt. Der in früher angegebener Weise mittels Alkoholäther gereinigte Rückstand pflegt, nachdem er durch gelindes Erwärmen von den letzten Anteilen des Lösungsmittels befreit ist, nach kurzem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure zu langen, weissen Nadeln zu ersticken — besonders schnell, wenn für niedere Temperatur Sorge getragen wird.

#### Dimethylanilinoxid und schweflige Säure.

In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 42 g Dimethylanilinoxid in 300 g Wasser wurde ein Strom von Schwefeldioxyd geleitet. Das eintretende Gas scheidet sofort ein grünliches, nach Dimethylanilin riechendes Oel aus, welches allmählich wieder in Lösung geht. Nach der Sättigung ist die Lösung klar und von tief olivgrüner Farbe; sie wurde gut verkorkt zwei Tage stehen gelassen; alsdann ist sie rein grün.

Nach Zugabe von 20 ccm doppelt normaler Schwefelsäure destillirte man sie unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd so lange ab, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden war. (Destillat I.) Die rückständige Flüssigkeit wurde darauf mit Aetz baryt alkalisirt und durch einen Dampfstrom von Dimethylanilin und Dimethyl-o-amidophenol befreit. Sobald eine Probe des Condensats sich auf Zusatz von Ferrichlorid nicht mehr violetroth färbte, wurde der Dampfstrom abgestellt. (Destillat II.)

<sup>1)</sup> Man braucht das Pikrat, um es in Chlorhydrat zu verwandeln, nicht einmal mit concentrirter Salzsäure zu erwärmen; es genügt, wenn beide in der Kälte einige Zeit mit einander digerirt werden.

<sup>2)</sup> ibid. S. 348.

In die im Kolben hinterbleibende Lösung leitete man, nachdem sie mit den kochenden, wässrigen Extracten des abfiltrirten Baryumsulfats vereinigt war, bei Siedetemperatur Kohlensäure ein; das Filtrat des abgeschiedenen Baryumcarbonats wurde darauf zur Trockne eingedampft und im Luftbad bis zur Gewichtsconstanz auf 135—140° erhitzt. Die staubtrocknen Baryumsalze — ein schwach graues Pulver im Gewicht von 50 g darstellend — extrahirte man alsdann zwei Mal mit je 200 ccm kochendem Alkohol. Dabei blieben 15 g ungelöst (Salz I); der alkoholische Auszug, durch Destillation vom Lösungsmittel befreit, hinterliess 35 g Trockensubstanz (Salz II).

#### *Dimethylanilin*

befand sich in den Destillaten I und II; letzteres enthielt außerdem das Dimethyl-*o*-amidophenol. Zur Abtrennung desselben wurde der Aetherextract des Destillats II wiederholt mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt; dieselbe nahm das Phenol auf und sei als »Lauge A« bezeichnet. Nach dieser Behandlungsweise enthielten die beiden Destillate lediglich Dimethylanilin, welches in bekannter Weise isolirt wurde. Es wurde sowohl als solches wie in Form des schön krystallisirenden Jodmethylats (Dissociationspunkt 228—229°) identifizirt. Seine Menge betrug 9.2 g.

#### *Dimethylanilin-p-sulfonsäure.*

Die wässrige, von geringen Mengen Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung von Salz I wurde siedend mit 2.74 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser versetzt, vom Baryumsulfat (das man noch für sich mit kochendem Wasser extrahirte) befreit und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, kurze Zeit mit siedendem Alkohol behandelt, hinterliess, nachdem er wiederholt mit Alkohol gewaschen war, 5.2 g weisse, schimmernde Blättchen, welche aus fast reiner *p*-Dimethylanilinsulfonsäure bestanden. Das alkoholische Filtrat setzte bei theilweisem Eindunsten weitere 3.2 g der nämlichen Substanz ab. Die letzten Mutterlaugen hinterliessen einen syrupösen Rückstand (2.5 g), aus welchem bei längerem Stehen sehr wenig feine Nadelchen der Orthodimethylanilinsulfonsäure (s. unten) auskrystallisierten; der von derselben abgesaugte, allmählich erstarrende Syrup bestand aus einem Gemisch der beiden Isomeren.

Um die aus Salz I dargestellte *p*-Säure in analysenreinen Zustand überzuführen, genügte es, sie aus wenig kochendem Wasser umzu-kryallisiren. Sie erschien in stark glänzenden, undurchsichtigen, compacten Prismen von triklinem Habitus, welche — in ein Bad von 175° getaucht — constant und scharf unter Aufschäumen bei 270—271° schmolzen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, löste sie sich leicht in kochendem auf; Alkohol löst äusserst wenig, Eisessig leicht; auf

Zusatz von Aether fällt sie wieder aus. Säuren und Alkalien nehmen sie spielend auf. Die Zusammensetzung der lufttrocknen Krystalle entspricht der Formel  $C_8H_4 < \frac{N(CH_3)_2}{SO_3H} + H_2O$ .

0.3721 g Sbst.: 0.0313 g Verlust bei  $135^\circ$ .

$H_2O$ . Ber. 8.21. Gef. 8.41.

I. 0.2167 g der auf  $135^\circ$  bis zur Gewichtsconstanz getr. Sbst. gaben 0.2541 g  $BaSO_4$ .

II. 0.1436 g der wasserfreien Sbst. gaben 8.8 ccm N (727 mm,  $17^\circ$ ).

$C_8H_{11}NSO_3$ . Ber. S 15.92, N 6.92.

Gef. » 16.07, » 6.83.

Die wässrige, mit Natriumacetat versetzte Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat sofort bordeauxroth; ohne Acetatzusatz tritt die Röthung erst bei längerem Stehen ein. Diazobenzolchlorid wirkt — wenigstens innerhalb kurzer Zeit — nicht merkbar ein.

Wir haben die Eigenschaften unserer Säure genau beschrieben, weil sie mit den Literaturangaben<sup>1)</sup>, welche über die *p*-Sulfosäure des Dimethylanilins vorliegen, nicht ganz übereinstimmen; diese Bemerkung gilt für den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Wasser. Herr Prof. Armstrong setzte uns durch liebenswürdige Uebersendung eines Präparats von *p*-dimethylanilinsulfosaurem Natrium in den Stand, die Identität unserer Säure mit der auf anderem Wege dargestellten durch directen Vergleich mit unanfechtbarer Sicherheit festzustellen. Die oben gemachten Angaben treffen somit auch für Präparate anderer Provenienz zu.

Hr. Prof. Grubenmann hatte die Güte festzustellen, dass unser Product beim Vergleich mit einem in Armstrong's Laboratorium hergestellten auch in krystallographischer Beziehung keine Unterschiede erkennen liess.

#### *Dimethylanilin-o-sulfonsäure.*

Die concentrirte wässrige Lösung des als Salz II bezeichneten Rückstandes, von sehr geringen Mengen eines braunen Zersetzungsp products abfiltrirt, wurde durch Zusatz von Schwefelsäure — man

<sup>1)</sup> Michaelis-Godchaux, diese Ber. 27, 556 und de Brereton-Evans (Studies on the chemistry of Nitrogen, London 1897, p. 12) geben den Schmelzpunkt zu  $257^\circ$  resp.  $257-258^\circ$  an. Evans bezeichnet die Säure als »fast unlöslich in kaltem Wasser«, was nicht zutreffend ist — auch nicht für ein von ihm hergestelltes Präparat.

Die wässrige Lösung der Metasulfonsäure des Dimethylanilins färbt sich auf Zusatz von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (auch ohne Natriumacetat) sofort fuchsinsroth, und nach wenigen Secunden beginnt die Farbsäure sich in prächtig bronzeglänzenden, grüngoldig schimmernden Kryställchen auszuscheiden.

gab so viel hinzu, dass sie eben vorwaltete — vom Baryum befreit und auf dem Wasserbad vollständig eingedampft. Der Trockenrückstand erwies sich, als er einer systematisch durchgeführten, fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde, als nahezu einheitlich; alle einzelnen Anschüsse zeigten den auch bei fortgesetzter Krystallisation aus wenig heissem, verdünntem Alkohol sich nicht mehr ändernden Schmelzpunkt von 229—230° und bestanden aus reiner Dimethylanilin-*o* sulfonsäure.

Die allerletzten alkoholischen Mutterlaugen hinterliessen eine Säure, deren wässrige Lösung sich auf Zusatz von Eisenchlorid sehr intensiv blauviolet färbte, beim Erwärmern aber keinen Chinongeruch erkennen liess; der Träger dieser Reaction liess sich indess der Lösung durch Aether nicht entziehen; gleichgültig, ob dieselbe überschüssige Aetzlauge, Mineralsäure oder Natriumbicarbonat enthielt, er blieb in allen Fällen in der wässrigen Flüssigkeit zurück. Wir konnten dieses anscheinend in sehr geringer Menge vorliegende Reactionsproduct nicht in Substanz isoliren; vermutlich liegt eine Sulfonsäure des unten beschriebenen Dimethyl *o*-amidophenols vor.

Zum Zweck der Analyse wurde das nach obiger Vorschrift erhaltene orthosulfurirte Dimethylanilin aus sehr wenig Wasser umkristallisiert; es scheidet sich in glasglänzenden, krystallwasserhaltigen, flachen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt wir bei 229—230° beobachteten (beginnendes Sintern bei 226°), während de Brereton-Evans<sup>1)</sup> denselben zu 225° angibt. In Wasser ist die Säure schon in der Kälte leicht löslich, desgleichen in Alkohol. Natriumacetat und *p*-Nitrodiazobenzolsalz erzeugen in der wässrigen Lösung eine ziemlich schwache, orangebraune Färbung, nach wenigen Minuten Trübung. Die Eigenschaften unseres Präparats, auch seine Zusammensetzung — der Formel  $C_6H_4\left< \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ SO_3H \end{matrix} \right>$ ,  $H_2O$  entsprechend — stimmen mit den über *o*-Dimethylanilinsulfosäure vorliegenden Literaturangaben überein. Diese Bemerkung gilt auch, wie Hr. Prof. Grubenmann gütigst feststellte, in krystallographischer Beziehung<sup>2)</sup>.

I. 0.8121 g Sbst. (verloren — auf 135° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt —): 0.0686 g  $H_2O$ .

$(C_6H_{11}NSO_3 \cdot H_2O)$ . Ber.  $H_2O$  8.21. Gef.  $H_2O$  8.44.

II. 0.1314 g entwässerter Substanz: 8.1 ccm N (18°, 732 mm).

III. 0.2779 g entwässerter Substanz: 0.3233 g  $BaSO_4$ .

$C_6H_{11}NSO_3$ . Ber. N 6.92, S 15.92.

Gef. » 6.86, » 16.00.

<sup>1)</sup> Studies on the chemistry of Nitrogen, London 1897, S. 38.

<sup>2)</sup> Hr. Prof. Grubenmann hat derselben hinzuzufügen, dass die Auslöschungsschiefe auf (0.10) 20.5° beträgt.



Die als Lauge A bezeichnete Flüssigkeit (s. oben unter der Ueberschrift »Dimethylanilin«) enthält das Natriumsalz des dimethylirten Amidophenols; sie wurde angesäuert, dann mit Natriumbicarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des letzteren (0.25 g) bestand aus farblosen, glasglänzenden, compacten Prismen, welche sich in Wasser ziemlich wenig, spielend sowohl in Mineralsäuren wie in Aetzlaugen lösten und aus diesen Lösungen durch Ammoniak bezw. Essigsäure wieder gefällt wurden. Alle organischen Solventien, Petroläther nicht ausgenommen, nehmen die Substanz leicht auf; sie wurde aus sehr wenig des letztgenannten Lösungsmittels umkrystallisiert und zeigte alsdann den auch dem Rohproduct zukommenden Schmelzpunkt von 44.5—45°. Alle die genannten Eigenschaften, auch die rothe Färbung, welche Eisenchlorid hervorruft, entsprechen durchaus der Beschreibung, welche Peter Griess<sup>1)</sup> vom dimethylirten Orthoamidophenol gegeben hat.

Analyse:

I. 0.1559 g Sbst.: 0.3997 CO<sub>2</sub>, 0.1145 H<sub>2</sub>O.

II. 0.1753 g Sbst.: 17 ccm N (20.5°, 712 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 70.07, H 8.03, N 10.22.  
Gef. » 69.92, » 8.16, » 10.35.

Der Sicherheit halber haben wir das dimethylirte Orthoamidophenol nach Griess' Vorschrift aus *o*-Amidophenol hergestellt und mit unserm Präparat direct verglichen: es ergab sich völlige Identität. Wir haben den Griess'schen Angaben über die Base Folgendes hinzuzufügen:

1. Sie ist in kochendem Wasser durchaus nicht unbedeutend und selbst in kaltem recht merkbar löslich, sodass das kalte, wässrige Filtrat nicht zu vernachlässigende Substanzmengen enthält, welche wir mittels Aether extrahirten.
2. Sie besitzt einen sehr penetranten, an Theer erinnernden Geruch.
3. Sie ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, eine Eigenschaft, die zur Reindarstellung benutzt werden kann.
4. In Wasser gelöst resp. suspendirt, färbt sie sich durch Eisenchlorid roth; beim Kochen nimmt die Farbe einen schmutzigen Ton an und es scheiden sich dunkle Flocken ab.

In Acetonlösung ist die Eisenfärbung noch intensiver, doch vermeide man einen Ueberschuss des Reagens, da sonst Umschlag in Braun eintritt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 249.

### Dimethylanilinoxid und salpetrige Säure.

Zu 450 ccm Wasser, in welchem sich 45 g Dimethylanilinoxid (1 Mol.) und 25 g Salzsäure (2 Mol.) befanden und welche durch eine Turbine in andauernder, heftiger Bewegung erhalten wurden, tropste bei einer Temperatur von etwa 0° die Auflösung von 23.5 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 75 ccm Wasser. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst gelb, trübe sich alsbald und setzte dann feine, voluminöse, gelbe Nadelchen ab. Nach Hinzufügung sämtlichen Nitrits blieb sie noch zwei Stunden in Eiswasser stehen und wurde dann abgesaugt. Filterinhalt = I.

Die rothbraune Mutterlauge wurde ausgeäthert, nachdem die darin enthaltene Säure ein wenig abgestumpft war; um die Extraction vollständig zu machen, musste sie sehr häufig wiederholt werden. Der mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Aether hinterliess, nachdem er unter Anwendung einer langen Glasperlencolonne<sup>1)</sup> entfernt war, ein orangerothes Oel (II).

Darauf wurde die hinterbleibende wässrige Lösung alkalisirt und ebenfalls ausgeäthert. Der Rückstand der getrockneten Aetherschicht, nur 1.6 g betragend, bestand, wie die mikroskopische Betrachtung lehrte, aus einem Gemisch zweier Substanzen, deren Trennung sich durch kochenden Methylalkohol bewerkstelligen liess; man filtrirte heiss ab und behielt bräunlich gelbe Krystalle (III) auf dem Filter, während die tiefgrüne Mutterlauge (welche nach einigem Stehen noch ein wenig durch Filtration zu entfernende Substanz ausschied), auf ein geringes Volumen eingeengt, beim Erkalten kleine, grüne Blättchen absonderte (IV).

### *p*-Nitrodimethylanilin.

Die im Dampfschrank getrocknete Substanz I, im Gewicht von 21.5 g, stellt, wie ihr Schmelzpunkt von 161° zeigt, fast reines *p*-Nitrodimethylanilin dar. Einmal aus Benzol umkristallisiert, besass sie den constanten Schmelzpunkt von 162.5° und alle übrigen, jenem Nitrokörper zukommenden Eigenschaften. Hellgelbe, stark lichtbrechende, violet leuchtende Nadeln, sehr schwer mit Dampf flüchtig und, mit Zink und Salzsäure erwärmt, eine Lösung liefernd, welche die typischen Farbreactionen des Dimethyl-*p*-phenylenamins zeigt (Methylenblau, Indamin, Safranin). Analyse:

0.1638 g Sbst.: 0.3146 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

0.1194 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 725 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » 57.37, » 6.03, » 17.19.

<sup>1)</sup> Orthonitrodimethylanilin ist mit Aetherdampf nicht unbeträchtlich flüchtig.

*o-Nitrodimethylanilin.*

Das als II bezeichnete orangerothe Oel — 30 g betragend — besteht ganz überwiegend aus *o*-Nitrodimethylanilin; die demselben beige-mengten 4—5 g der Paraverbindung lassen sich mittels eines Dampfstroms abtrennen, da letztere, wie ein besonderer Versuch lehrte, etwa 8.5 Mal so langsam mit Wasserdampf flüchtig ist wie das Isomere. Wenn man die Destillation rechtzeitig unterbricht, befindet sich im Condensat fast nur Orthonitrodimethylanilin; um dasselbe vollends zu reinigen, löst man es in wenig absolutem Alkohol und vieltrocknem Aether und leitet wasserfreies Salzsäuregas ein; die geringe Beimengung des Parakörpers bleibt in Lösung, während das Orthosalz in glänzenden, weissen Nadeln ausfällt. Für Analysenzwecke wurde letzteres nochmals aus Alkohol-Aether bis zur Schmelzpunktsconstanz umkristallisiert. Sollte das Salz etwas röthlich gefärbt sein, so kochte man die alkoholische Lösung mit wenig Thierkohle auf.

Die aus dem reinen Chlorhydrat durch Sodalösung in Freiheit gesetzte Base wurde in ätherischer Lösung getrocknet und analysirt:

I. 0.1332 g Sbst.: 0.2831 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g HO<sub>2</sub>,

II. 0.1276 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 733 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » 57.96, » 6.16, » 17.09.

Orthonitrodimethylanilin war zur Zeit der hier beschriebenen Versuche unbekannt; wir stellten daher die Identität unseres Reactionsproductes mit der genannten Base dadurch fest, dass wir die nämliche Substanz durch Methylirung des Orthotranilins bereiteten (vergl. den Anhang). Inzwischen ist der gleiche Körper von Friedländer auf anderem Wege erhalten und in den Monatsheften für Chemie<sup>1)</sup> beschrieben worden.

Wir fügen seinen Angaben Folgendes hinzu:

Orthonitrodimethylanilin stellt ein leichtbewegliches, orangegelbes Oel von starkem, eigenartigem Geruch dar, welches unter einem Druck von 30—33 mm bei 151—153° siedet und, auf etwa —20° abgekühlt, zu gelbrothen Krystallen zu erstarren beginnt, die sich, aus dem Kältebad herausgenommen, sofort wieder verflüssigen. In Wasser ist es mässig leicht, in allen organischen Solventien spielend löslich, mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Ueberschüssige Mineralsäuren nehmen es unter vollständiger Entfärbung auf.

Das Chlorhydrat, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N(C2CH3)2NO2HCl, bildet schneeweisse, glasglänzende Nadeln, welche — in ein Bad von 160° getaucht — den scharfen Dissociationspunkt von 173—174° zeigen.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chemie 1898, 635.

Es ist in Wasser — in Folge theilweisen Zerfalls mit orangefarbener Farbe — leicht löslich, ebenso in Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Das frisch abgesaugte Salz färbt sich — eine Folge der durch die Luftfeuchtigkeit bewirkten Dissociation — leicht gelb; im Exsiccator über Schwefelsäure verschwindet die Färbung allmählich. Analyse:

I. 0.1187 g Sbst.: 0.0834 g AgCl.

II. 0.1187 g Sbst.: 0.2054 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 47.41, H 5.72, Cl 17.47.

Gef. » 47.19, » 5.81, » 17.37.

*Tetramethylbenzidin, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.*

Die als III bezeichneten Krystalle liessen sich durch kurzes Aufkochen ihrer Ligroinlösung mit Thierkohle — dieselbe absorbirt auch etwas von der Substanz selbst — fast ganz entfärben. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol, dann aus Benzol-Ligroin verwandelten sie sich in weisse, glänzende Nadeln, deren bei 193.5° liegender Schmelzpunkt allerdings in Folge von Substanzmangel nicht auf scharfe Constanz geprüft werden konnte. Er hätte sich jedenfalls bei weiterer Reinigung nur mehr unwesentlich geändert. Die Krystalle sind äusserst schwer in Methyl- und Aethyl-Alkohol selbst bei Siedetemperatur löslich, schwierig in kochendem Ligroin, leicht in heissem Benzol. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung — für beide standen nur 0.25 g Substanz zur Verfügung — führten zur Formel C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>:

0.1002 g Sbst.: 0.2936 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O.

0.0762 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 733.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 8.34, N 11.66.

Gef. » 79.91, » 8.47, » 11.58.

Kryoskopische Mol.-Gewichtsbestimmung. Benzol K 50.

0.1203 g Sbst.: 12.35 g Benzol, 0.212° Depression.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 240. Gef. 229.8.

Setzt man zur salzauren Lösung der Krystalle — sie lösen sich in verdünnten Mineralsäuren leicht auf — Nitrit, so färben sie sich gelbroth und auf Zusatz von Natronlauge fallen grüne Flocken aus, deren Farbe sehr bald in Braungelb umschlägt. Eisenchlorid färbt die in überschüssiger Salzsäure aufgenommene Base orangeroth. Die eisessigsäure Lösung wird auf Zusatz von wenig Bleidioxyd intensiv grün, desgleichen die Acetonlösung durch Hinzufügen von Ferrichlorid. Dieses Grün schlägt durch Wasser in Gelbbraun um.

Alle diese Eigenschaften sowie die Resultate der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung beweisen, dass der aus Dimethylanilinoxyd und salpetriger Säure erzeugte Körper Tetramethylbenzidin ist; ein direchter, nach verschiedenen Richtungen durchgeföhrter Vergleich

unserer Substanz mit einem nach Lauth's Vorschrift<sup>1)</sup> dargestellten Controlpräparat stellte die Identität ausser jeden Zweifel. Die erstere konnte — wie gesagt — wegen Substanzmangel nicht bis zur Schmelzpunktsconstanz umkristallisiert werden; im gleichen Bade schmolz sie bei 193.5°, das Lauth'sche Product bei 195°, die Mischung beider bei 194.5°.

#### *p-Nitrosodimethylanilin.*

Die Krystalle IV — 0.5 g — kristallisierten aus mit Petroläther versetzter Benzollösung in grünen Blättern, welche sich durch ihren bei 85° liegenden Schmelzpunkt sowie ihre sonstigen Eigenschaften als die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz charakterisirten.

#### *Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl.*

1.3 g<sup>2)</sup> des ersteren wurden mit 5 ccm absolutem Alkohol und 1.4 g Jodmethyl übergossen. Schon nach kurzem Stehen war Formaldehyd deutlich zu riechen. Nach etwa 2 Tagen zeigte sich die Flüssigkeit von glänzenden weissen Blättchen durchsetzt, deren Menge sich bei Zusatz von 75 ccm trocknem Aether erheblich vermehrte. Die auf einem Filter gesammelte feste Ausscheidung (A) im Gewicht von 0.9 g bestand aus einem Gemisch von Phenyltrimethylammoniumjodid und Dimethylanilinoxydsesquijodid, welche sich durch Chloroform, dem wenig Aether beigefügt war, trennen liessen. Das quaternäre Salz — darin unlöslich — blieb, mit etwas Aether gewaschen, in Form weisser, glänzender Blättchen vom Dissociationspunkt 228—229° zurück.

0.1370 g Sbst.: 0.1218 g AgJ.

0.1056 g Sbst.: 0.0938 g AgJ.

[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]J. Ber. J 48.24. Gef. J 48.02, 48.00.

Aus dem Filtrat des Jodides liess sich das Jodadditionsproduct durch hinreichende Mengen Aether in braunen Blättchen abscheiden, welche, durch Umlösen aus einem Gemisch von Chloroform und Aether gereinigt, in herrlichen, permanganatähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 101° erhalten werden. Es erwies sich identisch mit dem durch directe Vereinigung von Dimethylanilinoxyd und Jod erhaltenen Sesquijodid [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>J<sub>3</sub>, welches weiter unten beschrieben wird.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat von A hinterliess, auf dem Wasserbad eingeengt, einen äusserst intensiv nach Formaldehyd riechenden Rückstand, welcher mit wenig Wasser übergossen und mit Aether extrahirt wurde. Die ätherische Schicht ergab Dimethylanilin, an allen bekannten Reactionen leicht erkennbar. Die wässrige Flüssigkeit schied den darin reichlich vorhandenen Formaldehyd auf Zusatz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 41.

<sup>2)</sup> Es wurden im Ganzen 4 Portionen verarbeitet.

von salzaurem *p*-Nitrophenylhydrazin als *p*-Nitrophenylhydrazon ab, welches, einmal aus kochendem Benzol krystallisiert, analysenrein war. Es wurde durch Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften<sup>1)</sup> so unzweifelhaft identifiziert, dass Analysen überflüssig waren.

Vermischt man Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl ohne Verdünnungsmittel, so geht die Reaction begreiflicher Weise sehr viel rascher und unter Selbsterwärmung vor sich, sodass Kühlung ratsam ist. Die Flüssigkeit trennt sich bald in zwei Schichten und riecht nach einigen Minuten sehr schwach, nach einer halben Stunde äusserst intensiv nach Formaldehyd. Die weitere Verarbeitung entspricht den vorherigen Angaben.

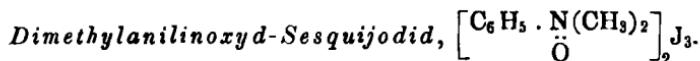
Die Erklärung der bei dieser Reaction stattfindenden Vorgänge findet sich in der Einleitung; als experimentelle Begründung des dort Gesagten mögen folgende Angaben dienen:

Versetzt man trocknes, jodwasserstoffsaures Dimethylanilin mit Krystallen von Dimethylanilinoxyd, so wird sehr rasch Jod bezw. das Additionsproduct, welches es mit dem Oxyd liefert, erzeugt; das Gemisch ist in Folge dessen schon nach einigen Minuten tief braun gefärbt. Bei Gegenwart von Alkohol verlangsamt sich die Reaction, sodass erst nach etwa 10 Minuten schwache Färbung eintritt.

Leitet man Jodwasserstoffgas in eine Chloroformlösung des Dimethylanilinoxyds, so wird sie sofort unter Trübung (Wasserausscheidung) braun. Durch Aetherzusatz lässt sich ein bald grossentheils erstarrendes Oel fällen, das sich als Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid erwies.

Dimethylanilinoxyd und concentrirte wässrige Jodwasserstoffsaure setzen sich sehr rasch um unter Bildung von Jod, Dimethylanilin und einer schön krystallisirenden, leicht mit Dampf flüchtigen Base, die *p*-Joddimethylanilin sein dürfte.

Wir haben die Reaction nicht genauer verfolgt.



Dieses, auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Oxyd entstehende Additionsproduct lässt sich leicht aus den Componenten erhalten. Als beispielsweise eine Lösung von 0.5 g Dimethylanilinoxyd in 5 ccm absolutem Alkohol mit einer Auflösung von 0.8 g Jod in 100 ccm trockenem Aether vermischt wurde, schieden sich nach etwa 48 Stunden am Boden des Gefäßes herrliche, bis 5 cm lange, lamellar über einander geschichtete, schiefl abgeschnittene, durchsichtige Prismen von stahlblauem, metallischem Oberflächenschimmer ab, welche im auffallenden Licht tief dunkelrot, fast schwarz, im durchfallenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1807.

Licht granatrot erschienen und im ganzen Aussehen an Kaliumpermanganatkristalle erinnerten. Ihr Schmelzpunkt, von der Art des Erhitzens abhängig, liegt innerhalb der Grenzen 99—101.5°, bei mittlerer Heizgeschwindigkeit bei 100°; 1 bis 2° höher zersetzen sich die Krystalle unter lebhaftem Aufschäumen. Auch in ganz reinem Zustand sind sie nicht haltbar; der Schmelzpunkt sinkt nach längerem Aufbewahren mehr und mehr und nach 8—10-tägigem Verweilen in einem geschlossenen Präparatenglas sind die schönen Prismen zu einem zähen, schwarzen Syrup zusammengeflossen.

Das Sesquijodid löst sich sehr leicht in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, schwer in Benzol und fast garnicht in Aether und Petroläther. Natronlauge nimmt es unter Entfärbung auf, indem es dasselbe in die Generatoren zerlegt.

Zum Zweck der Analyse wurde das frisch abgesaugte Präparat mit Aether abgespült, zerrieben und eine halbe Stunde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

- I. 0.2091 g Sbst.: 0.2240 g AgJ.  
0.1161 g Sbst.: 0.1240 g AgJ.  
0.1570 g Sbst.: 0.1674 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.2312 g Sbst.: 0.2484 g AgJ.  
0.1740 g Sbst.: 0.1885 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O.  
0.2824 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 725 mm).



Ber. C 29.33, H 3.36, J 58.01, N 4.27.  
Gef. » 29.60, 29.54, » 3.78, 3.79, » 57.88, 57.70, 58.05, » 4.30.

Die Analysen I und II beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellung. In Bezug auf die eigenartige Zusammensetzung des vorliegenden Jodids sei auf eine Arbeit von Hemilian und Silberstein verwiesen, in welcher ebenfalls Jodide von ungewöhnlichen Mischungsverhältnissen beschrieben werden.

### Dimethylanilinoxyd und Formaldehyd.

Eine Mischung von 6 g Phenyldimethoxyammoniumchlorid, 2.8 g 40-prozentigem, wässrigem Formaldehyd und 20 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Schon nach etwa 5 Minuten zeigte dieselbe eine Erscheinung, welche keinem der Bestandtheile eigen ist: sie färbte sich, mit Soda neutralisiert, durch Eisenchlorid nach kurzem Stehen violet und nahm auf Zusatz von Cupri- und Natrium-Acetat in wenigen Augenblicken eine sehr intensive, violetblaue Farbe an. Möglicherweise ist diese

Reaction dem hypothetischen Additionsproduct  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{CHO}}{\text{N}}} \text{OH} \cdot (\text{CH}_3)_2$  zu zuschreiben. Formyl- und Benzoyl-Phenylhydroxylamin und ähnliche

den Hydroxamsäuren nahestehende Hydroxylaminlderivate, welche im hiesigen Laboratorium im Laufe der letzten Jahre dargestellt sind und später einmal beschrieben werden sollen, werden durch Ferrichlorid in ähnlicher Weise gefärbt.

Nach sechs- bis sieben-stündigem Stehen — der Formaldehydgeruch war alsdann verschwunden — wurde die Lösung überalkalisiert und ausgeäthert. Der Aether hinterliess 3.9 g Dimethylanilin; dasselbe war rein, denn es erzeugte mit Jodmethyl die berechnete Menge des quaternären Salzes vom Dissociationspunkt 228°.

Die hinterbleibende wässrig-alkalische Schicht, welche die oben erwähnte Kupferreaction noch deutlich zeigte, gab — angesäuert und darauf mit Soda bis zur Alkalescenz versetzt — an Aether 0.3 g eines rothvioletten Oeles ab, welches ausser Orthodimethylamidophenol noch eine andere Substanz (s. oben) enthielt, denn es färbte sich mit Kupferacetat erst tiefgrün, allmählich blauviolet. Bei der Dampfdestillation blieb der Begleiter zurück, während das *o*-Dimethylamido-phenol in Oeltröpfchen überging, die rasch zu prachtvoll glänzenden, weissen Krystallplatten erstarren. Sie zeigten den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der genannten Substanz. Im Ganzen wurden 0.15 g isolirt.

Eine Wiederholung des eben beschriebenen Versuchs bei Dampfbadtemperatur verlief unter wesentlich gleichen Erscheinungen, nur färbte sich die Flüssigkeit in diesem Fall schon nach kurzer Zeit violet. Nach 24 Stunden wurde sie in oben angegebener Weise verarbeitet.

Das Dimethylanilin war diesmal von violetblauen Farbstoffen begleitet und musste von denselben durch Wasserdampf getreunt werden; seine Menge betrug 2.75 g<sup>1)</sup>). Die nach Ausätherung des Dimethylanilins hinterbleibende, mit Salzsäure angesäuerte und mit Soda übersättigte, blau gefärbte Lösung gab an Aether 0.35 g rothviolette Oel ab, aus welchem sich durch einen Dampfstrom wiederum reines *o*-Dimethylamidophenol abtreiben liess. Neben ihm fand sich abermals jene eigenthümliche Substanz vor, welche mit Eisen- und Kupfer-Salzen die mehrfach erwähnten Farbenerscheinungen gab. Der Dampfrückstand färbte sich mit Kupferacetat erst nach längerem Stehen blau-violet; nachdem er zur Trockne eingedampft war, garnicht mehr.

#### Anhang: Orthonitrodimethylanilin aus Orthonitranilin.

Zum Beweise, dass das aus Dimethylanilinoxyd und salpetriger Säure erhaltene Oel von der Formel C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Orthonitrodimethylanilin ist, stellten wir diese Substanz aus Orthonitranilin dar, indem

<sup>1)</sup> Zugleich scheinen sehr geringe Mengen von *p*-Tetramethyldiamidodiphenylmethan zu entstehen.

wir 10 g desselben mit 20 ccm Methylalkohol und 25 g Jodmethyl 6 Stunden lang auf 130—140° erhitzten. Das sich unter starkem Druck und lebhafter, Minuten lang andauernder Gasentwickelung (Methyläther?) öffnende Rohr enthielt unter einer leichtflüssigen hellgelben Schicht eine schwer bewegliche, tiefbraune, welche abgetrennt und nach Hinzufügung von Aetzlauge mit Wasserdampf behandelt wurde. Derselbe nahm ein orangegegelbes Oel mit sich, welches aus dem nach Methylaminen riechenden, alkalisirten Destillat extrahirt wurde, nachdem das letztere zur Entfernung anderweitiger Substanzen wiederholt bei Gegenwart viel überschüssiger Salzsäure mit Aether durchgeschüttelt war. Jener, aus dem alkalischen Condensat erhaltenen Aetherextract, getrocknet und unter Benutzung einer langen Glasperlenkolonne vom Lösungsmittel befreit, hinterliess 1 g eines orangegefärbten Oels, welches in wenig absolutem Alkohol und viel wasserfreiem Aether gelöst durch einen Salzsäurestrom in das Chlorhydrat verwandelt wurde. Dasselbe krystallisierte aus (mittels Thierkohle entfärbter) alkoholischer Lösung in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 173—174° dissocierten und, wie ein directer Vergleich zeigte, auch im Uebrigen alle Eigenschaften des oben beschriebenen, aus Dimethylanilinoxid und salpetriger Säure erhaltenen Präparats zeigten.

Wir unterliessen es, diese jedenfalls verbesserungsfähige Methode weiter zu vervollkommen, da unser Zweck — die Identificirung der aus Dimethylanilinoxid und aus *o*-Nitranilin erhaltenen Präparate — erreicht war.

Die Untersuchungen über Dialkylanilinoxyde werden fortgesetzt.  
Zürich. Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

---

**289. Eug. Bamberger und Fred. Tscherner: Ueber Orthoamidodimethylanilin.**

(Eingegangen am 26. Juni.)

Da das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene Orthonitrodimethylanilin zu der Zeit, als wir es aus dem Dimethylanilinoxid erhielten, noch nicht bekannt war, so verwandelten wir es, um seine Constitution auch auf analytischem Wege festzustellen, folgeweise in Orthoamido- und in Orthooxy-Dimethylanilin. Die Identität des letzteren mit Griess' dimethylirtem Orthoamidophenol bürge uns dafür, dass die aus Dimethylanilinoxid entstehende Verbindung tatsächlich orthonitritisches Dimethylanilin ist.