

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 Dimethylanilinoxyd und salpetriger Säure erhaltenen Präparats zeigten.

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

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

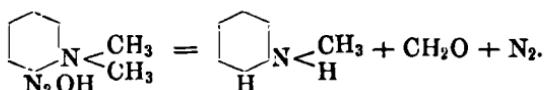
289. Eug. Bamberger und Fred. Tscherner: Ueber Orthoamidodimethylanilin.

(Eingegangen am 26. Juni.)

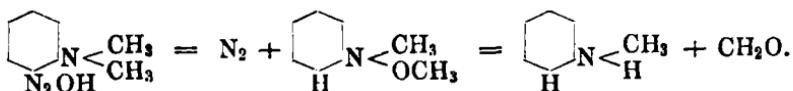
Da das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene Orthonitrodimethylanilin zu der Zeit, als wir es aus dem Dimethylanilinoxyd erhielten, noch nicht bekannt war, so verwandelten wir es, um seine Constitution auch auf analytischem Wege festzustellen, folgeweise in Orthoamido- und in Orthooxy-Dimethylanilin.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

Bei Gelegenheit dieser Constitutionsbestimmung lernten wir auch das bisher unbekannte Orthoamidodimethylanilin kennen; obwohl unsere Beobachtungen über diese Substanz noch recht unvollständig sind, theilen wir sie doch schon jetzt mit, da wir an der gemeinsamen Fortführung der Untersuchung verhindert sind. Dieselbe muss später nach verschiedenen Richtungen ergänzt werden.

Das Bemerkenswertheste in der Chemie der in der Ueberschrift bezeichneten Base ist wohl die eigenthümliche intramolekulare Oxydation, welche eintritt, wenn man die wässrige Lösung ihrer Diazoniumsalze kocht; indem der Diazocomplex (N_2OH) sich selbst zu elementarem Stickstoff und Wasserstoff reducirt, giebt er sein Sauerstoffatom her, um die benachbarte Dimethylamido- zur Monomethylamido-Gruppe und zu Formaldehyd zu oxydiren:



Vielleicht verdankt das neben Formaldehyd isolirbare Monomethylanilin seine Entstehung dem Zerfall¹⁾ eines zunächst erzeugten Dimethyläthers des Phenylhydroxylamins:



Dass sich Diazosalze beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen verwandeln:

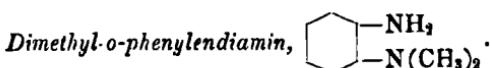


ist eine wiederholt gemachte Erfahrung²⁾. Das Eigenthümliche unseres Falles ist nur die Verwendung, welche das austretende Sauerstoffatom findet.

Neben einer reichlichen Menge dampfunflüchtiger Basen, welche noch der Untersuchung harren (N -Methylbenzimidazol?), bildet sich auch — obwohl nur in ziemlich geringer Quantität — das normale Zersetzungsp product des diazotirten Amidodimethylanilins: Dimethyl- σ -amidophenol.

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mittheilung.

²⁾ Vgl. z. B. Möhlau und Oehmichen, Journ. prakt. Chem. 24, 483 und 484. Wróblewski, Lieb. Ann. 168, 158 und 190; diese Berichte 7, 1061. Bamberger, Lieb. Ann. 305, 308 und 315.



10 g *o*-Nitrodimethylanilin, welches man sehr bequem¹⁾) nach den Angaben der voraufgehenden Mittheilung aus Dimethylanilinoxyd herstellen kann, wurden eine halbe Stunde lang unter Rückflusskühlung der Wirkung von 100 ccm einer siedenden fünfprozentigen Salmiaklösung überlassen, welcher man nach und nach 20 g Zinkstaub zufügte. Das Amidodimethylanilin liess sich der entfärbten Flüssigkeit leicht durch einen Dampfstrom entziehen. Ausbeute 7.8 g. Es wurde — obwohl dies kaum nötig war — durch Vacuumdestillation gereinigt. Siedepunkt unter einem Druck von 20—25 mm 99.5—101°.

0.1207 g Sbst.: 2?1 ccm N (17°, 731 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.41.

Die Base stellt ein farbloses, leichtbewegliches Oel von angenehmem, an Dimethyl-*o*-toluidin oder Campher erinnerndem Geruch dar; wenig löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien und in Mineralsäuren.

Giebt man zu ihrer wässrigen Lösung oder Suspension (nicht zu wenig) Ferrichlorid, so färbt sich dieselbe zunächst gelbbraun, dann rasch violet und schliesslich intensiv blau; bei längerem Stehen — momentan beim Aufkochen — schlägt das Blau in tiefes, undurchsichtiges Roth um. Diese charakteristische Farbenscala bleibt aus, wenn das Eisensalz in zu geringer Menge verwendet wird; in solchem Fall ändert sich das sogleich auftretende Gelbbraun auch nach mehrstündigem Stehen nicht. Man bemerkt nur allmähliche Ausscheidung von Ferrihydroxydflocken. Eine alkoholische Lösung der Base wird durch Ferrichlorid tief roth gefärbt.

Die in Wasser suspendirte Base wird durch Chlorkalk rothbraun, durch Bichromat und Schwefelsäure intensiv dunkel (bräunlich grünschwarz) gefärbt. Mit Salicylaldehyd erzeugt sie — besonders rasch beim Erwärmen — ein gelbes Condensationsproduct.

Benzoyl-o-amidodimethylanilin, $C_8H_4<\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ | \\ NH(COC_6H_5) \end{matrix}$, scheidet sich beim Zusammenschütteln der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge als bald erstarrendes Oel aus. Krystallisiert aus

¹⁾ Für die Zwecke der Dimethylphenylenediamindarstellung ist es nicht einmal erforderlich, die Nitroverbindung nach den Angaben der voraufgehenden Mittheilung völlig rein darzustellen. Man kann das dem alkalisierten Filtrat des *p*-Nitrodimethylanilins durch einen Dampfstrom entzogene und im Destillat mittels Aether gesammelte Rohproduct direct nach der Textvorschrift mit Zink und Salmiaklösung reduciren und dann das Diamin mit Dampf abblasen. Der Rückstand des aus dem Condensat erhaltenen Aetherextracts wurde für die vorliegende Arbeit ohne weitere Reinigung benutzt.

verdünntem Holzgeist in glasglänzenden, bei 51° schmelzenden¹⁾ Nadeln, welche in Wasser fast garnicht, in organischen Solventien — Petroläther nicht ausgenommen — leicht löslich sind. Mineralsäuren nehmen es leicht auf.

0.1354 g Sbst.: 14.1 ccm N (17.50, 729.5 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.62.

Dimethyl-o-phenylenediamin und salpetrige Säure.

Die Diazotirung des Dimethylphenylenediamins führt, wenn sie nicht bei Gegenwart von viel concentrirter Mineralsäure ausgeführt wird, zur Bildung reichlicher Farbstoffmengen, welche vermutlich durch Wechselwirkung zwischen diazotirter und noch unveränderter Base entstehen. Daher die in nachfolgender Vorschrift empfohlene Anwendung von viel überschüssiger und nicht zu verdünnter Säure:

3.3 g Dimethyl-o-phenylenediamin werden in einer Mischung von 15 ccm concentrirter Schwefelsäure und 30 ccm Wasser gelöst und bei etwa — 3° mit 1.72 g Natriumnitrit versetzt. Die tiefbraune, nach viertelstündigem Stehen mit 300 ccm Wasser verdünnte Lösung wird nun etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei unter Stickstoffentwicklung intensiver Geruch nach Formaldehyd auftritt und dann durch Destillation bei absteigendem Kühler auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Der Rückstand riecht alsdann nicht mehr nach Aldehyd.

Das Condensat scheidet auf Zusatz von salzaarem *p*-Nitrophenylhydrazin prächtig krystallinische, goldgelbe Flocken ab, welche fast analysenreines Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazen darstellen. Nach halbstündigem Stehen abgesaugt, wog es 0.5 g; der Schmelzpunkt, bei 179° liegend, erhöhte sich durch einmalige Krystallisation aus siedendem Benzol auf 181—182°²⁾, um nun constant zu bleiben.

0.1291 g Sbst.: 30.7 ccm N (20°, 716 mm).

$C_7H_7N_3O_2$. Ber. Br 25.45. Gef. Br 25.48.

Der stark saure Kolbenrückstand, welchem sich mittels Aether minimale Mengen eines gelbbraunen Oeles entziehen liessen, wurde mit überschüssigem Natron versetzt und ausgeäthert, wobei ein beim Alkalisiren sich abscheidendes (in Wasser und Aether unlösliches) Harz zurückblieb. Aetherextract A. Die wässrige Schicht, angesäuert und mit Soda bis zur Alkalescenz versetzt, lieferte einen zweiten Aetherextract B.

¹⁾ Wir geben diesen Schmelzpunkt mit Vorbehalt, da wir nur über sehr wenig Substanz verfügten.

²⁾ Diese Berichte 32, 1807.

A hinterliess beim Abdestilliren des Lösungsmittels 2.7 g braunschwarzes Oel, welches so lange der fractionirten Dampfdestillation unterworfen wurde, bis die verdichteten Tropfen sich mit Eisenchlorid nicht mehr rötheten. Das der ersten Fraction entzogene Oel (1.15 g) bestand grossentheils aus Monomethylanilin. Zum Nachweis desselben wurde es in mineralsaurer Lösung so lange mit Nitrit versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier geblättert wurde und das abgeschiedene Nitrosamin dann, nachdem es mit Dampf übergetrieben und mittels Aether gesammelt und getrocknet war, nach den Anweisungen von O. Fischer und Hepp¹⁾ in *p*-Nitrosomonomethylanilin umgelagert. Letzteres — aus Benzol in prachtvollen, blau schimmernden Blättern krystallisirend — wurde in ganz reinem Zustand mit allen ihm zukommenden Eigenschaften isolirt und an der Hand eines Typs identifizirt.

Zugleich mit und nach dem Monomethylanilin geht mit dem Wasserdampf eine andere Base von unbekannter Natur über, welche sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief violetroth färbt. Im Kolben hinterbleibt in recht erheblicher Menge ein zäflüssiges, in Mineralsäuren leicht lösliches Oel, das bisher nicht in krystallisirbare Form zu bringen war. (*N*-Methylbenzimidazol?)

Der Aetherextract B enthielt das normale Zersetzungssproduct des diazotirten *o*-Amidodimethylanilins, das Dimethylorthoamidophenol; seine Menge war sehr gering. Es wurde durch den Schmelzpunkt, die Eisenreaction und den charakteristischen Geruch unter Benutzung eines nach Griess'schen Angaben aus Orthoamidophenol hergestellten Vergleichspräparats²⁾ genau identifizirt.

Dass der Ertrag an dieser Substanz so spärlich war, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Diazolösung zum Zweck der vollständigen Entfernung des Formaldehyds (s. oben) längere Zeit mit der ziemlich starken Schwefelsäure gekocht worden war. Ein zweiter Versuch, bei welchem man das Diazosalz nur durch kurzes Erwärmen zerstört hatte, ergab aus 3 g Orthoamidodimethylanilin 0.3 g reines Dimethylamidophenol.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2991.

²⁾ Diese Berichte 13, 249.