

3. Eugen Bamberger und Paul Leyden: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Dimethylanilinoxyds.

(Eingegangen am 28. December.)

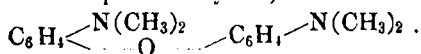
Die letzte Mittheilung¹⁾ über Dimethylanilinoxyd war dem Verhalten dieses Körpers gegen eine Reihe von Reagentien gewidmet, die sich mit demselben zu Additionsproducten von so ausgesprochener Dissociations- oder Isomerisations-Tendenz vereinigen, dass sie garnicht als solche, sondern nur in Form von Umwandlungsproducten erhalten werden konnten.

Die folgenden Zeilen beschäftigen sich mit gewissen Veränderungen, welche die Molekel des Dimethylanilinoxyds an und für sich zu erleiden vermag. Schon die bisherigen Beobachtungen haben gezeigt, wie ausserordentlich leicht sich das fünfwerthige Stickstoffatom jener Base des mit ihm verbundenen Sauerstoffatoms entledigt, um in den stabileren Zustand der Trivalenz zurückzukehren. Dieser Neigung folgt das Dimethylanilinoxyd auch dann, wenn man es in trockenem Zustand erhitzt oder wenn man sein Chlorhydrat bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels andauernd auf kochendem Wasserbad erwärmt. Die unter solchen Umständen von uns aufgefundenen Zersetzungsproducte (deren Art und Mengenverhältniss sehr von der Versuchsanordnung abhängt) sind die folgenden:

1. Dimethylanilin.

2. Bis-Dimethylanilin, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

3. Dimethylamido-*o*-phenolanhydrid,



¹⁾ Diese Berichte 32, 1882. Dort ist in Folge eines Versehens angegeben, dass Dimethylanilin-*p*-sulfosäure von Alkalien »und Säuren« spielend aufgenommen werde; dieselbe löst sich selbstredend in Säuren nicht auf — so wenig wie andere Sulfosäuren.

In der ersten Mittheilung über Dimethylanilinoxyd (diese Berichte 32, 346) wurde darauf hingewiesen, dass sich diese Base in wesentlichen Punkten (Verhalten gegen Fehling's Lösung, Beständigkeit gegen Alkalien) von dem von Hantzsch und Hilland (diese Berichte 31, 2059 [1898]) beschriebenen Trimethylaminoxyd unterscheide. In Wirklichkeit bestehen diese Unterschiede nicht, denn Dunstan und Goulding haben inzwischen (Journ. chem. Soc. 441, 792 [1899]) darauf aufmerksam gemacht, dass Hantzsch und Hilland wohl ein unreines, vermuthlich hydroxylaninhaltiges Aminoxyd in Händen hatten und dass ihre Charakteristik für das reine Präparat nicht zutrifft. Die englischen Forscher constatiren ausdrücklich, dass das Trimethylaminoxyd »in seinen allgemeinen Eigenschaften genau dem Dimethylanilinoxyd von Bamberger und Tschirner entspricht.«

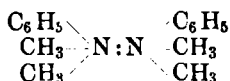
4. Monomethylanilin.
5. Anilin.
6. Formaldehyd.
7. Ameisensäure.
8. Tetramethyldiamidodiphenylmethan,

$$\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}.$$
9. Tetramethylbenzidin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.
10. Paradimethylamidophenol, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\overset{1}{\text{CH}_3})_2](\overset{4}{\text{OH}})$.
11. Orthodimethylamidophenol, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\overset{1}{\text{CH}_3})_2](\overset{2}{\text{OH}})$.
12. Krystalle vom Schmp. 135° , sowohl in Mineralsäuren wie in Aetzlaugen löslich.
13. Paraamidophenol.
14. Hydrochinon.
15. Krystalle von schwach sauren Eigenschaften. Schmp. 157° .
16. Harze und Farbstoffe.

Die Körper 12 und 15 lagen zwar in reinem Zustand, aber in so geringer Menge vor, dass wir sie weder analysiren noch über ihre chemische Natur in's Klare kommen konnten.

Wir haben uns über die beim Erwärmen des Dimethylanilinoxys, bezw. seines Chlorhydrats stattfindenden Reactionen folgende Ansichten gebildet:

Ein je nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder grosser Antheil der Base zerfällt in Dimethylanilin und Sauerstoff, welcher Letzterer höchst wahrscheinlich zur Bildung jener Farbstoffe und Harze beansprucht wird, die bei unseren Versuchen in reichlichster Menge auftraten und die Reindarstellung der übrigen Reactionproducte ausserordentlich erschwert haben. Das Dimethylanilin wurde indess nicht nur als solches, sondern auch in Form eines prächtig krystallisirten, auf anderem Wege schon früher von Lippmann und Lange¹⁾ erhaltenen Polymeren isolirt. Ob dieser interessanten Base die von den Entdeckern vermuthungsweise aufgestellte Formel

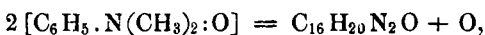


eigen ist, wagen wir nicht zu entscheiden; zu eingehenderer Beschäftigung reichte unser Substanzvorrath leider nicht aus.

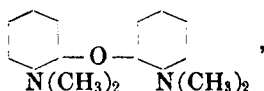
Neben dem Zerfall des Dimethylanilinoxys in seine beiden Generatoren findet unter gewissen Umständen — übrigens nur in gänz-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2139 (1880).

lich untergeordnetem Betrage — noch eine andere, durch die Gleichung

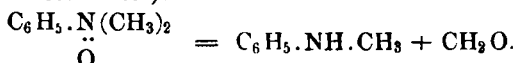


ausdrückbare Desoxydation statt; das Resultat derselben ist ein Körper, dessen Eigenschaften mit denen des *o,o*-Tetramethyldiamidophenyläthers,



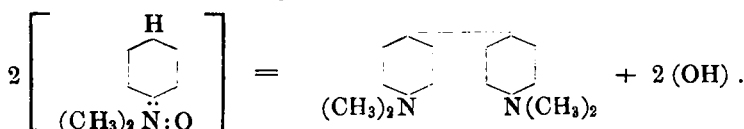
so scharf übereinstimmen, dass wir an der Identität beider nicht zweifeln, obwohl unser Präparat wegen Substanzmangel nicht analysirt werden konnte.

Unter gewissen Bedingungen vollzieht sich die Zersetzung des Dimethylanilinoxyds partiell auch in der Weise, dass ein (sehr geringer) Theil des Sauerstoffs nicht als solcher, sondern in Form von Formaldehyd ausscheidet¹⁾:



Daher das Auftreten von Monomethylanilin und auch von Tetramethyldiamidodiphenylmethan, denn dieses verdankt seine Entstehung ohne Zweifel der Einwirkung primär erzeugten Formaldehyds auf Dimethylanilin. Bei bestimmter Versuchsanordnung gelingt es, den Formaldehyd nachträglicher Veränderung zu entziehen und als solchen zu isoliren²⁾.

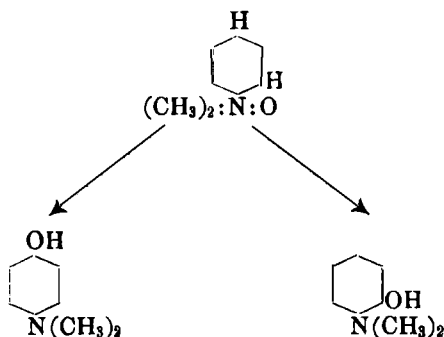
Die Anwesenheit von Tetramethylbenzidin unter den Zersetzungsproducten des Dimethylanilinoxyds beweist, dass der Sauerstoff in noch anderer Weise aus dem Molekül der Base austreten kann, nämlich gemeinsam mit dem paraständigen Wasserstoffatom:



¹⁾ Die Reaction ist analog dem Zerfall des Trimethylaminoxyds in Dimethylamin und Formaldehyd (Dunstan und Goulding, Journ. chem. Soc. 441, 793) [1899].

²⁾ Unsere Beobachtung des Zerfalls des Dimethylanilinoxyds in Monomethylanilin und Formaldehyd legt die Vermuthung nahe, dass beim Methylvioletprocess (bei welchem bekanntlich Dimethylanilin zu Salzen des Pentamethyl- und Hexamethyl-Triphenylcarbinolanhydrids oxydirt wird) das Dimethylanilinoxyd als Zwischenphase auftritt. Nach E. und O. Fischer vollzieht sich die Farbstoffsynthese in der Weise, dass aus dem Dimethylanilin durch das Oxydationsmittel zunächst Formaldehyd abgespalten wird, welcher dann zur Condensation mit correlativ erzeugtem Monomethylanilin und mit Dimethylanilin

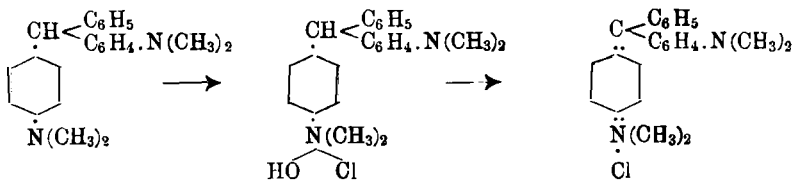
Die bisher erörterten Substanzen haben das Gemeinsame, dass ihre Entstehung aus dem Dimethylanilinoxyd auf dem vollständigen Ausscheiden des Sauerstoffs aus dem Molekularverband der Base beruht; dass derselbe sich aber vom fünfwerthigen Stickstoffatom lösen und dennoch dem Benzolkern erhalten bleiben kann, geht aus der Anwesenheit von Ortho- und Para-Dimethylamidophenol unter den Zersetzungsproducten des Dimethylanilinoxyds hervor:



Die Isomerisation des Dimethylanilinoxyds zu diesen beiden Phenolen tritt im Allgemeinen (auch beim Erwärmen des trocknen Oxyds oder seines Chlorhydrats) gegenüber andersartigen Processen vollständig in den Hintergrund; nur durch Anwendung von Essigsäureanhydrid oder (noch besser) von concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem salzsauren Salz in Reaction gebracht wurde, gelang es, die Umlagerung in die dimethylirten Amidophenole in quantitativ einigermaassen befriedigender Weise herbeizuführen.

Verwendung findet. Die Annahme intermediärer Bildung von Dimethylanilinoxyd wäre geeignet, eine Lücke in der Reihenfolge der Einzelphasen jener Farbstoffsynthese auszufüllen.

Möglich, dass auch bei der Oxydation tertiärer Leukobasen zu Farbstoffen zunächst Salze von Aminoxyden erzeugt werden, welche sich zu den Farbstoffen anhydrisiren, z. B.



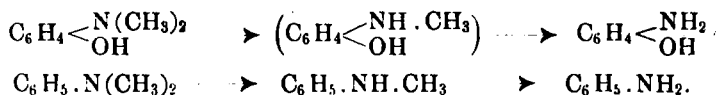
Leukomalachitgrün

Malachitgrün.

Ich beabsichtige, später Versuche zur Prüfung dieser Hypothese anzustellen.

Bamberger.

Oben wurde bemerkt, dass der beim Zerfall des Dimethylanilinoxys austretende Sauerstoff wahrscheinlich zur Harz- und Farbstoff-Bildung verbraucht wird; ein geringer Theil findet jedenfalls anderweitige Verwendung, sonst wäre die Entstehung von Paraamidophenol und von Anilin aus Dimethylanilinoxyd kaum verständlich. Diese Substanzen müssen als Oxydationsproducte des Dimethylamidophenols, bezw. des Monomethylanilins betrachtet werden:



Gewisse, noch unveröffentlichte Beobachtungen von Bamberger und Vuk deuten darauf hin, dass nicht nur bei der Entmethylierung des Dimethylanilins¹⁾, sondern auch bei der des Monomethylanilins (und wohl auch des dimethylirten Amidophenols) die Methylgruppe primär als Formaldehyd ausgeschaltet wird, welcher natürlich weitere Veränderung erleiden und beispielsweise zu Ameisensäure oxydirt werden kann. Letztere wurde thatsächlich unter den Zersetzungsproducten des Dimethylanilinoxys von uns nachgewiesen.

Was schliesslich die Entstehung des Hydrochinons aus dieser Base betrifft, so tritt dasselbe offenbar als Product der Hydrolyse gleichzeitig erzeugten Dimethyl-*p*-amidophenols auf; wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass Letzteres unter denselben Bedingungen wie Dimethylanilinoxyd, nämlich bei sehr langem (circa 70-stündigem) Erhitzen mit stark verdünnter Salzsäure, zu einem geringen Bruchtheil in Dimethylamin und Hydrochinon zerfällt²⁾.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Dimethylanilinoxys.

(Nebenproduct: Nitrobenzol.)

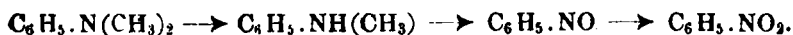
Wir können die in früheren Mittheilungen gegebene Vorschrift durch die Bemerkung verbessern, dass die Oxydation des Dimethylanilins durch Anwendung neutralisirten Wasserstoffsuperoxyds erheblich beschleunigt wird. 100 g der Base brauchten zur vollständigen Oxydation bei Anwendung eines Intensivührers nicht mehr als 5 Stunden mit 2500 g eines 3.2-procentigen, mit Magnesia neutralisirten Peroxyds

¹⁾ s. oben.

²⁾ Die Quantität Hydrochinon, die wir aus 1 g Dimethyl-*p*-amidophenol, 5 ccm $\frac{2}{1}$ -normaler Salzsäure und 2.5 ccm Wasser erhielten, war so gering, dass wir es nur durch Geruch- und Farb-Reactionen identificiren konnten; das entspricht aber der Geringfügigkeit der Hydrochinonmenge, die aus Dimethylanilinoxyd entstanden war. Das Dimethylamin war am Geruch und der Wirkung auf Lakmus deutlich zu erkennen.

bei 70–80° durchgeschüttelt zu werden. Die zuvor ausgeätherte Flüssigkeit schied auf Zusatz der berechneten Menge heiss gesättigter Pikrinsäurelösung 295 g bei 137–138° schmelzendes, also ohne Weiteres reines Dimethylphenyloxyammoniumpikrat (98 pCt. der Theorie) ab.

Der Aetherextract hinterliess annähernd 2 g (in einem anderen Fall 1.1 g) eines neben unverändertem Dimethylanilin auch Nitrobenzol enthaltenden Oeles; das Letztere wurde nicht nur durch den Geruch, sondern auch in Form von reinem *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 90°) identificirt. Dass das Nitrobenzol ein Oxydationsproduct des Dimethylanilins selbst und nicht etwa allfälliger Beimengungen ist, bewies ein weiterer Versuch, bei welchem ein durch Essigsäureanhydrid sorgfältig gereinigtes, also sicherlich von Monomethylanilin und Anilin freies Präparat zur Oxydation benutzt wurde. Kein Zweifel daher, dass neben der zur Bildung des Dimethylanilinoxys führenden, directen Sauerstoffaufnahme zugleich Entmethylierung stattfindet — etwa im Sinne der Zeichen:



Dass sich Monomethylanilin thatsächlich durch Wasserstoffsuperoxyd und andere Oxydantien zu Nitroso- und Nitro-Benzol oxydiren lässt, wurde durch besondere Versuche bewiesen, welche zugleich über einige Zwischenphasen dieser Umwandlung Klarheit gebracht haben¹⁾. Die Oxydirbarkeit des Dimethylanilins zu Monomethylanilin ist eine durch den Methylvioletprocess indirect bekannte und durch die folgenden Versuche direct bestätigte Thatsache.

I. Versuch:

Zersetzung von trockenem Dimethylphenyloxyammoniumchlorid.

Das salzsaure Salz des Dimethylanilinoxys wurde nach den Angaben der letzten Mittheilung dargestellt; wir möchten nachträglich darauf aufmerksam machen, dass die Lösung nicht allzulange auf dem Wasserbad im luftverdünnten Raum erwärmt werden darf, da die sonst entstehenden Zersetzungsproducte die spätere Krystallisation des Salzes verhindern oder doch stark verzögern können²⁾.

50 g trocknes Chlorhydrat wurden in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd auf 75–80° erwärmt. Die weissen Krystalle färben sich allmählich dunkel, um schliesslich zu einer tiefbraunen, harzigen,

¹⁾ Näheres wird später mit Hrn. Vuk mitgetheilt werden.

²⁾ Wir verfahren beispielsweise so, dass die aus 320 g Pikrat und 400 + 100 ccm concentrirter Salzsäure hergestellte, von der Pikrinsäure vollständig befreite Lösung des salzsauren Dimethylanilinoxys auf dem Wasserbad bis auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und dann im Vacuum (bei 30 mm) erst eine Stunde auf 60° und zum Schluss

langsam gasentwickelnden Masse zusammenzusintern. Nach 150-stündigem Erwärmen — alsdann war kein Dimethylanilinoxid mehr nachweisbar — kochte man den Kolbeninhalt, einen schwarzen, äusserst zähflüssigen, fadenziehenden Theer, mit doppelt normaler Salzsäure und darauf mit Wasser aus, wobei 5 g einer in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslichen, allen Krystallisationsversuchen trotzenden Masse zurückblieben.

Das tiefdunkle Filtrat wurde ausgeäthert (Aetherextract A), dann in einer Wasserstoffatmosphäre alkalisirt, von einem dabei ausfallenden, schwarzen, in Alkohol intensiv violett löslichen, nicht krystallisirbaren Pulver (9 g) getrennt, mit überschüssigem Aetznatron versetzt und wieder erschöpfend mit Aether durchgeschüttelt (Extract B). Die hinterbleibende wässrige Schicht wurde schliesslich angesäuert, unter möglichstem Luftabschluss mit Soda übersättigt und sofort ausgeäthert (Extract C).

Aether A hinterliess 1 g einer nadligen, stark stechend riechenden, hustenreizenden Krystallmasse von dunkelrother Farbe und harziger Beschaffenheit, welcher sich durch viel kochendes Wasser ein in farblosen, glänzenden, geruchlosen Nadeln vom constanten Schmp. 157° krystallisirender Körper entziehen liess. Er hat sehr schwach saure Eigenschaften (löst sich, wenn auch schwierig, in heisser Aetzlauge und fällt auf Säurezusatz wieder aus), ist langsam mit Dampf flüchtig und entwickelt mit kochender, verdünnter Schwefelsäure lakmusröthende und Silbernitrat bräunende Dämpfe (Ameisensäure?). Zur Analyse reichte der Substanzvorrath nicht aus; vielleicht liegt eine die Atomgruppe $>N(CHO)$ enthaltende Formylverbindung vor.

Aether B ergab 28 g eines dicken, röthlichen Oeles, welches sich durch Behandlung mit Wasserdampf in einen flüchtigen (B_1) und einen unflüchtigen Antheil (B_2) zerlegen liess. Da B_1 geringe Mengen amidophenolartiger Beimengungen enthielt, wurde es zur Reinigung mit verdünnter Lauge extrahirt (Lauge C_1).

Dimethylanilin, Monomethylanilin, Anilin.

B_1 — im Gewicht von etwa 13 g — erwies sich als ein Gemenge der drei Anilinbasen. Ein Theil diente zur Behandlung mit Essigsäureanhydrid; er gab ein Acetylproduct, das einige Male aus siedendem Lignoïn umkrystallisirt, constant bei 102° schmolz und mit einem Controllpräparat von Monomethylacetanilid identificirt wurde. Einen

noch 10 Minuten auf 80—82° unter beständigem Durchsaugen eines trocknen Luftstroms erhitzt wurde. Das Salz schied sich alsdann bereits in der Wärme als dicker, weisser Krystallbrei ab, welcher durch Zusatz von 100 ccm heissem absolutem Alkohol wieder in Lösung gebracht wurde; der grössere Theil des Salzes krystallisirte beim Erkalten in glänzenden, weissen Nadeln aus, der Rest wurde durch Zusatz von trockenem Aether gefällt.

anderen Theil verwendete man zur Nitrosirung; er lieferte neben dem öligen Methylphenylnitrosamin die grünen, bei 85° schmelzenden Blätter des Paranitrosodimethylanilins. Das Mengenverhältniss beider deutet darauf hin, dass das Basengemisch B₁ ungefähr 60 pCt. Dimethyl- und 40 pCt. Monomethyl-Anilin enthält.

Das ebenfalls darin vorhandene Anilin tritt quantitativ ganz zurück; es wurde durch fractionirte Dampfdestillation zunächst angereichert und dann mittels salpetriger Säure agnoscirt: die in bekannter Weise hergestellte Lösung kuppelte tiefroth mit α -Naphtolat und entwickelte beim Kochen unter Stickstoffentbindung intensiven und reinen Phenolgeruch.

Der Rückstand des Aethers B₂ bestand zur Hauptsache aus rothbraunen, lackartigen Harzen. Durch successive, lang fortgesetzte Extraction mit siedendem Petroläther und siedendem Ligoïn liessen sich ihm insgesamt etwa 3 g krystallisirte Stoffe abgewinnen. Die petrolätherischen Auszüge setzten bei einigem Stehen gelbliche, bei 165° schmelzende Krystallwarzen neben braunem Oel ab, welches nachträglich ebenfalls erstarrte und durch Behandlung mit siedendem Alkohol auf den gleichen Schmelzpunkt wie der feste Antheil gebracht wurde. Aus den auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeeengten Petrolätherlaugen krystallisirte allmählich eine zweite, bei etwa 85° schmelzende Substanz; die Ligoïnextracte lieferten noch geringe Mengen der anderen. Die reichliche Harzbildung machte die Reindarstellung beider zu einer recht langwierigen Operation.



Die bei 85° schmelzenden Krystallen nahmen nach wiederholter Krystallisation aus Petroläther und aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 89° an, enthielten aber gleichwohl auch dann noch minimale Beimengungen der zweiten, hochschmelzenden Substanz, welche weder die procentuale Zusammensetzung noch den Schmelzpunkt, wohl aber den Krystallhabitus beeinflussten. Erst nach andauernder Behandlung mit Thierkohle und häufigem Umkrystallisiren erschien die anfangs in scharf ausgebildeten Prismen auftretende Base in Form dünner, durchsichtiger Platten, von quadratischem Habitus — genau wie ein für Vergleichszwecke hergestelltes Präparat von Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Auch Letzteres krystallisirte, wenn man ihm Spuren des oben erwähnten Körpers vom Schmelzpunkt 165° beimgte, nicht mehr in Tafeln, sondern in Prismen. Die Identität unseres Körpers vom Schmelzpunkte 89° mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan ergab sich ferner aus zahlreichen charakteristischen Farbreactionen, welche bei beiden Basen genau

übereinstimmten und in der Dissertation des Hrn. Leyden ausführlich beschrieben sind. Analyse der aus Dimethylanilinoxid erhaltenen Substanz:

0.1276 g Subst.: 0.3769 g CO₂, 0.1036 g H₂O.

C₁₇H₂₂N₂. Ber. C 80.31, H 8.66.

Gef. » 80.55, » 9.02.

Bis-Dimethylanilin, [C₆H₅.N(CH₃)₂].

Das bei 165° schmelzende Reactionsproduct liess sich durch Krystallisation aus kochendem Alkohol und aus Ligroin reinigen; aus Letzterem erscheint es beim langsamen Erkalten sehr reichlich in radial angeordneten, glasglänzenden, flachen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 172°, welche rein weiss sind, sich aber — in ligroinfeuchtem Zustand auf Thon liegend — bald mit einer blauen Zone umrahmen; die Base ist überhaupt durch die Neigung zur Farbstoffbildung ausgezeichnet. In kochendem Alkohol ist sie ziemlich schwierig, in kaltem sehr schwer, in siedendem Ligroin sehr leicht, in kaltem mässig leicht löslich.

0.1154 g Subst.: 0.3362 g CO₂, 0.098 g H₂O. — 0.098 g Subst.: 10.4 ccm N (15°, 737 mm).

[C₆H₅.N(CH₃)₂]. Ber. C 79.33, H 9.09, N 11.57.

Gef. » 79.48, » 9.42, » 12.00.

Charakteristisch für die salzsaure Lösung sind folgende Reactionen:

Nach Zusatz von etwas Eisenchlorid aufgekocht, erscheint sie im durch fallenden Licht erst smaragd-, dann dunkel-grün, im reflectirten Licht roth. Bei längerem Kochen mit (hinreichenden Mengen von) Eisenchlorid wird sie grünlich-braun, beim Erkalten aber wieder tief smaragdgrün.

Natriumnitrit erzeugt zunächst eine (je nach der Concentration) gelbgrüne bis grüne Färbung, dann gelbe, in überschüssiger Säure grüngelb lösliche Flocken.

Wenig Kaliumbichromat ruft Grünfärbung, dann blaugrüne Fluorescenz hervor; bald scheiden sich aus der gelb werdenden Flüssigkeit violette Flocken ab. Beim Kochen braunrothe Färbung und Trübung durch dunkle Flocken.

Wenig Chlorkalklösung bewirkt gelbgrüne Färbung und Trübung; weiterer Zusatz entfärbt unter Abscheidung gelbweisser Flocken.

Die eisessigsäure Lösung der Base wird nach Zugabe von wenig Bleidioxid permanganatartig amethystfarben; beim Verdünnen mit Wasser ist die Erscheinung noch intensiver.

Die bei 172° schmelzende Base erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem von Lippmann und Lange¹⁾ aus Dimethylanilin und Stickoxyd dargestellten »Tetramethyldiphenyldiamin«. Hr. Prof.

¹⁾ Diese Berichte 13, 2139 [1880].

Lippmann ermöglichte es uns durch seine Liebenswürdigkeit, die Identität beider Präparate durch directen Vergleich festzustellen; [die Bemerkung, dass das seinige »zu einer blauen Flüssigkeit« schmelze¹⁾, trifft für den ganz reinen Körper nicht zu. Den Angaben der Entdecker ist ausser den schon mitgetheilten Farbreactionen noch hinzuzufügen, dass das Bis-Dimethylanilin, im Reagensglas weit über den Schmelzpunkt erhitzt, sich unter Abgabe von Formaldehyddämpfen zersetzt.

Para-Dimethylamidophenol, $C_8H_4<\begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ OH \end{smallmatrix}$, und *Paraamidophenol*.

Extract C hinterliess 4 g eines zähflüssigen, dunkelrothen, aromatisch riechenden Rückstandes, welcher mit niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 40–70°) bis zur Erschöpfung heiss extrahirt wurde. (Rückstand C₂). Beim Erkalten schied sich ein langsam erstarrendes Oel neben weissen, federbartartig aussehenden Krystallen ab; beide wurden durch Krystallisation aus kochendem Petroläther gereinigt. Menge gering.

Glänzend weisse, flache, mit Wasserdampf (langsam) flüchtige Nadeln vom Schmelzpunkt 76–77°, leicht in Benzol, Alkohol, Aceton und heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser und glatt in Aetzlaugen und Mineralsäuren löslich; Petroläther oder Ligroïn nimmt sie in der Hitze reichlich, in der Kälte sehr viel weniger auf. Zum Unterschied von der Orthoverbindung sind sie geruchlos. Mit alkalischem α -Naphtol und Luft geben sie keine Färbung.

0.1012 g Subst.: 0.2584 g CO₂, 0.0722 g H₂O.

C₈H₁₁NO. Ber. C 70.07, H 8.03.

Gef. » 69.63, » 7.92.

Da die Base, mit Eisenchlorid erhitzt, intensiven Chinongeruch entwickelt, kann sie nichts Anderes als dimethylirtes Paraamidophenol sein. Zur Bestätigung dieser Auffassung verschmolzen wir 2.5 g Dimethylanilin-*p*-sulfonsäure (dieselbe stand uns zufällig zur Verfügung) mit 10 g Kali bei 260–280° und erhielten ein Phenol¹⁾, welches nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Petroläther alle eben angeführten Eigenschaften zeigte. Nach Abschluss unserer Versuche erschien von Seiten v. Pechmann's eine Beschreibung des *p*-Dimethylamidophenols²⁾, welches durch directe Methylierung von

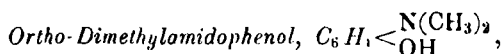
¹⁾ In winziger Ausbeute. Die Synthese des *p*-Dimethylamidophenols aus Dimethyl-*p*-phenyldiamin (Diazotiren und Verkochen) ist uns nicht gelungen.

²⁾ Diese Berichte 32, 3682 [1899]. Sein von uns einige Male aus Petroläther umkrystallisirtes Präparat schmolz constant und scharf bei 76–77°, genau wie das unsrige, ebenso auch die Mischung.

Paraamidophenol erhalten war; auch dieses uns freundlichst zugesendete Präparat zeigte sich identisch mit demjenigen aus Dimethylanilinoxid.

Eine für das Dimethyl-*p*-Amidophenol charakteristische, allen Präparaten verschiedener Provenienz zukommende Eigenschaft ist die schwach rosafarbige Nuance, mit welcher sich die farblosen Krystalle in Wasser auflösen und welche auf Zusatz von verdünnter Natronlauge oder besser Salzsäure verblasst.

C₂ bestand überwiegend aus Harz, gab aber an kochendes Ligroin (Sdp. 110–130°) bei wiederholtem Auslaugen sehr geringe Mengen einer Substanz ab, die beim Erkalten der Lösung in farblosen, constant bei 183.5° schmelzenden, glatt in Säuren und Laugen löslichen Nadeln krystallisirte und mit Paraamidophenol an der Hand eines Vergleichspräparats durch sämtliche physikalische und chemische Eigenschaften so zweifellos identificirt wurde, dass Analysen unnöthig waren.



fand sich in der »Lauge C₁« vor. Trotz der winzigen Menge liess sich die Identität¹⁾ durch die Eisenreaction, den charakteristischen Geruch, die leichte Dampflichkeit, das Verhalten gegen Säuren und Alkalien mit Sicherheit feststellen.

II. Versuch: Zersetzung der wässrigen Lösung des Dimethyl-Phenyl-Oxyammoniumchlorids.

Eine Lösung von 30 g Dimethylanilinoxidchlorhydrat in 30 g Wasser und 60 ccm doppelt normaler Salzsäure wurde so lange (etwa 70 Stunden) unter Rückfluss gekocht, bis kein Aminoxyd mehr nachweisbar war. Die tiefdunkle, nach beendeter Reaction mit etwas concentrirter Salzsäure stärker angesäuerte Flüssigkeit verarbeitete man nach den Angaben des vorigen Versuchs. Die Bezeichnung der einzelnen Extracte entspricht den dort gewählten.

Aether A hinterliess 0.7 g Rückstand, bestehend aus farblosen Prismen und wenig rothem Oel; Letzteres liess sich mit Dampf abtreiben, roch phenolartig und wurde durch Eisenchlorid grauviolett gefärbt.

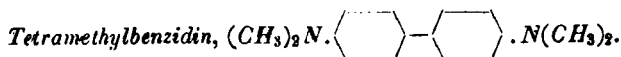
Hydrochinon.

Die aus kochendem Benzol bis zur Constanz des Schmp. (169°) umkrystallisirten Prismen zeigten alle Eigenschaften des Hydrochinons, mit welchem sie durch directen Vergleich identificirt wurden; einen

¹⁾ Vgl. diese Berichte 32, 1895 [1899].

Theil führte man mittels Eisenchlorid in die charakteristisch grünen, metallglänzenden Prismen des Chinhydrons über. Das Hydrochinon entsteht (neben Dimethylanilin) als hydrolytisches Spaltungsproduct des Dimethylamido-*p*-phenols.

B₁ — 13 g eines tiefblauen Oeles — enthielt ganz überwiegend Dimethylanilin, neben wenig Monomethylanilin und ganz geringen Mengen Anilin.



B₂ (6 g) wurde mit kochendem Petroläther und dann mit kochendem Alkohol extrahirt. Aus beiden Lösungen liessen sich (nicht ohne Mühe) krystallinische Abscheidungen erzwingen, welche auf porösem Thon gereinigt und aus siedendem Alkohol krystallisirt werden konnten; der Abdampfrückstand der alkoholischen Mutterlaugen wurde aus Ligroin umgelöst. Nach langwierigen Reinigungsoperationen erhielt man schliesslich (in geringer Menge) weisse, glänzende, constant bei 195° schmelzende Nadeln, die alle charakteristischen Farbreactionen des Tetramethylbenzidins zeigten und mit diesem Körper durch unmittelbaren Vergleich sicher identificirt wurden.

Aus den Ligroinfiltraten war das Lippmann'sche Bis-Dimethylanilin (Schmp. 172°) isolirbar.

Aether C (2 g) lieferte bei der Behandlung mit kochendem Petroläther reichlich 1 g Dimethyl-*p*-amidophenol und bei der Behandlung mit Ligroin winzige Mengen von Paraamidophenol, welches anfänglich auch Ersterem spurenweise beigemischt war, wie die auf Zusatz von alkalischem α -Naphtol eintretende Bläuung erkennen liess.

Amidophenolartiger Körper vom Schmp. 135°.

»Lauge C₁« (vergl. den vorigen Versuch) gab, angesäuert und darauf mit Natriumbicarbonat neutralisirt, an Aether 0.3 g intensiv nach Dimethylamido-*o* phenol riechende Krystalle ab. Der aus ihnen durch wiederholtes Auslaugen mit kaltem Petroläther hergestellte Extract schied bei theilweisem Einengen feine, bei etwa 115° schmelzende Nadeln aus, während in der Mutterlauge dimethylirtes Orthoamidophenol verblieb, an allen seinen charakteristischen Reactionen scharf erkennbar.

Der Schmelzpunkt der schwerer löslichen Substanz stieg beim Umkrystallisiren aus kochendem Petroläther von 115° auf die constante Höhe von 135°, auf welcher er auch beim Umlösen aus Wasser verblieb. Glasglänzende, flache Nadeln, leicht in Wasser oder Petroläther bei Siedetemperatur, schwer in der Kälte löslich. Alkalisches α -Naphtol färbt ihre Lösung nicht.

Sie werden glatt von Aetzlaugen und Mineralsäuren aufgenommen und aus letzterer Lösung auf Zusatz von Acetat wieder abgeschieden.

Eisenchlorid verändert ihre salzsaure Lösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen entwickelt es starken Chinongeruch. Nitrit färbt die in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommenen Krystalle gelblich und scheidet feine Flocken ab.

Durch die Reinigungsoperationen war der Substanzvorrath leider so zusammengeschmolzen, dass nicht genug zur Analyse verblieb. Die chemische Natur der Substanz ist unaufgeklärt. Keinesfalls handelt es sich um *N*-Monomethylparaamidophenol (wie wir anfangs vermutheten), denn diese (in Form des Sulfats als »Metol« im Handel befindliche) Base schmilzt bei 85° ¹⁾.

Zum Zweck des Nachweises von *Ameisensäure* wurden weitere 10 g salzsaures Dimethylanilinoxyd in oben angegebener Weise zersetzt und nach Zerstörung sämtlichen Ausgangsmaterials der Behandlung mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat ergab, mit reinem Natron neutralisirt und eingedampft, einen Trockenrückstand, in welchem sich Natriumformiat an allen seinen Reactionen (mit Ferrichlorid, Sublimat, Silbernitrat u. s. w. . .) unzweideutig nachweisen liess. Höchstwahrscheinlich war auch Dimethylamin (oder Monomethylamin) erzeugt, denn aus der alkalischen Lösung liess sich durch einen Luftstrom ein lakmusbläuendes und fischartig riechendes Gas austreiben.

III. Versuch: Zersetzung des trocknen Dimethylanilinoxys.

Diesen Versuch erwähnen wir, weil er es ermöglichte, unter den Zerfallsproducten des Aminoxyds den Formaldehyd als solchen nachzuweisen.

15 g reines, mit 45 g trockner Kieselgahr vermisches Oxyd wurden im Oelbad auf $140-150^{\circ}$ erhitzt. Schon nach etwa 10 Minuten schäumte das Gemenge lebhaft auf und in die Vorlage ging Wasser und ein gelbes Oel über. Nach Beendigung der Destillation wurde der schwarze Rückstand mit wenig Wasser gewaschen und dieser Auszug gemeinsam mit dem ölfreien Wasser der Vorlage — beide rochen intensiv nach Formaldehyd — mit salzsaurem Paranitrophenylhydrazin versetzt. Die sich alsbald ausscheidenden, glänzenden, gelben Nadeln erwiesen sich nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Benzol als reines, bei 181° schmelzendes Formal-

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 1894—1897, p. 1069, vergl. auch Chem. Centr. 1897 [1], p. 834.

dehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon¹⁾; da sie mit einem Sammlungspräparat sicher identificirt wurden, konnte von der Analyse Abstand genommen werden, besonders, da wir uns überzeugten, dass unsere Krystalle beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reinen und intensiven Formaldehydgeruch entwickelten. Sie zeigten auch die charakteristischen Färbungen auf Zusatz von Natronlauge²⁾.

Im Uebrigen wurde nachgewiesen:

Tetramethyldiamidodiphenylmethan . (wenig)		
Dimethylanilin	} 5 g	. . . etwa 60 pCt.
Monomethylanilin		
Dimethylamidoorthophenol		(wenig)

IV. Versuch: Umlagerung von Dimethylanilinoxyd in Ortho- und Para-Dimethylamidophenol.

Während die Isomerisation des Aminoxyds zu den beiden dimethylirten Amidophenolen unter den bisher angegebenen Versuchsbedingungen immer nur den Charakter eines Nebenprocesses hat, wird sie bei der Behandlung der Base mit concentrirter Schwefelsäure zur Hauptreaction:

20 g trocknes Chlorhydrat wurden mit 30 g englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade vorsichtig auf 65–75° erwärmt. Man achte — namentlich im Anfang — auf Regulirung der Temperatur, da dieselbe in Folge der Reactionswärme leicht zu hoch steigt und dann explosionsartige Zersetzung zu befürchten ist. Die anfangs tief dunkelgrüne Farbe geht allmählich in dunkles Rothbraun über. Sobald eine Probe sich frei von Dimethylanilinoxyd erweist (nach 12 Stunden, bisweilen auch nach längerer Zeit), wird die Lösung mit Wasser verdünnt und nach obigen Angaben verarbeitet. Die Extraction der sauren Flüssigkeit kann in diesem Fall unterbleiben, da sie fast nichts an Aether abgibt.

Aether B³⁾ hinterliess 3.2 g Basen, darunter 1.7 g leicht mit Dampf flüchtige; sie erwiesen sich als Gemisch von etwa 90 pCt. Dimethylanilin und 10 pCt. Monomethylanilin. Bisweilen waren den Rohbasen B noch dimethylirte Amidophenole beigemischt; in solchem Fall wurden die Letzteren mit Natronlauge entfernt und dem Rückstand von C hinzugefügt.

Ortho-Dimethylamidophenolanhydrid,
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \nearrow \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{ (CH}_3)_2 \text{ N} \searrow \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$$

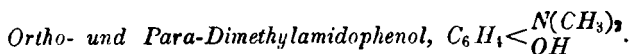
Die mit Dampf nicht flüchtigen Basen (1.5 g) wurden mit heissem Petroläther extrahirt, wobei schwarzes Harz hinterblieb; aus der

¹⁾ Diese Berichte 32, 1807 [1899].

²⁾ ibid. 1806.

³⁾ Bezeichnung der Extracte wie bisher.

Lösung schieden sich beim Eindunsten neben einem langsam erstarrenden Oel weisse, sternförmig gruppirte Nadeln ab, deren anfangs bei 111° liegender Schmelzpunkt auf die constant bleibende Höhe von 119° stieg, als die Krystalle durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser und dann durch Umlösen aus kochendem Benzol gereinigt wurden¹⁾. Weisse, feine Nadelchen, welche in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse mit dem in der Ueberschrift bezeichneten, von Holzmann²⁾ aus Tbiodimethylanilin und ammoniakalischem Silbernitrat dargestellten Anhydrid übereinstimmten. Da uns von dem reinen Körper zur Analyse ausreichende Mengen nicht zur Verfügung standen, so verwaandelten wir unseren ganzen Vorrath in das Pikrat, welches in gelben, bei $149-150^{\circ}$ schmelzenden Nadeln krystallisirte, also ebenfalls der Beschreibung Holzmann's entsprach. Natriumnitrit erzeugt in der salzsauren Lösung der Base eine blaugüne Färbung.



Der Rückstand des Aetherextracts C — 12.3 g eines tiefrothen Oeles — wurde zwei Mal unter Rückfluss mit siedendem Petroläther extrahirt, die Auszüge aber erst nach dem Erkalten vom Ungelösten R abfiltrirt. Sie hinterliessen 6.8 g weisser, aus fast reinem Dimethylamidoorthophenol (Schmp. 45°) bestehender Krystalle. R — tiefdunkel, aber ganz krystallinisch — ging bei der Behandlung mit kochendem Petroläther in Lösung und schied sich beim Erkalten in glänzend weissen, federbartähnlichen, flachen Nadeln vom Schmp. $76-77^{\circ}$ aus, bestand also zur Hauptsache aus Paradimethylamidophenol.

In einem Wiederholungsfalle vollzog sich die Reaction zwischen dem Chlorhydrat des Dimethylanilinoxys und der concentrirten Schwefelsäure erheblich langsamer und wohl in Folge dessen unter stärkerer Harzbildung; die Ausbeute an reinen Reactionsproducten war alsdann ungünstiger.

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

¹⁾ Zur Reindarstellung der Base wurden 60 g salzsaures Dimethylanilinoxid verarbeitet.

²⁾ Diese Berichte 21, 2056 [1888]. Versuche, den Tetramethyldiamidodiphenyläther aus Orthodimethylamidophenol mittels concentrirter Schwefelsäure oder Zinkchlorid oder Phosphorpentoxyd darzustellen, hatten keinen Erfolg.