

0.2273 g Sbst.: 0.7132 g CO<sub>2</sub>, 0.2973 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.57, » 14.53.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer: Gewicht der Substanz = 0.0337 g. — Volumen der verdrängten Luft = 6.4 ccm. — Barometerstand = 751 mm. — Wassertemperatur = 20°.

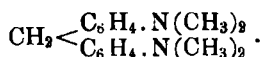
C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. 4.36. Gef. (auf Luft bezogene) Dichte: 4.54.

Bei der Einwirkung von Jodzinkpropyl auf Chlorhexamethylen bilden sich, ausser Propylhexamethylen und Hexanaphtylen, in beträchtlicher Menge noch hochsiedende gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Gase, welche sich bei dieser Reaction entwickeln, werden von Brom nicht absorbiert, folglich enthalten sie keine ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe.

### 313. Roland Scholl und E. Bertsch: Oxydationswirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]  
(Eingeg. am 15. Juni 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Lässt man Knallquecksilber bei 160—170°, also ein wenig unterhalb seines Explosionspunktes, auf Dimethylanilin einwirken, dann entsteht neben einer gelben Base C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> von noch unermittelter Constitution und anderen, vorwiegend harzigen, Producten Tetramethyldiamidodiphenylmethan,



Es wird also durch das Knallquecksilber dem Dimethylanilin Methyl entzogen, offenbar in der Form des Formaldehyds, welches mit einem anderen Theile der Base zum Diphenylmethanderivat zusammentritt. Bamberger und Leyden<sup>1)</sup> haben vor Kurzem mitgetheilt, dass sich Dimethylanilinoxyd beim Erhitzen zum Theil in Tetramethyldiamidodiphenylmethan verwandelt, unter vorausgehendem Zerfall in Monomethylanilin und Formaldehyd einerseits, Dimethylanilin andererseits. Es liegt daher die Erklärung unseres Versuches nahe, dass das Dimethylanilin durch das Knallquecksilber zunächst zu Dimethylanilinoxyd oxydirt worden sei, und dieses sich dann bei der hohen Reactionstemperatur in Tetramethyldiamidodiphenylmethan umgesetzt habe.

Die Absicht, mit der wir das Studium der Einwirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin aufgenommen hatten, nämlich die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 12 [1901].

Carbyloximgruppe der Knallsäure  $C:NOH$  in Form des Aldoximrestes in das Dimethylanilin einzuführen<sup>1)</sup>, haben wir nicht verwirklichen können.

250 g reines Dimethylanilin wurden in einem Rundkolben von  $\frac{1}{2}$  L Inhalt im Oelbade auf  $160-170^\circ$  erhitzt, und 70 g mit Dimethylanilin befeuchteten Knallquecksilbers in kleinen Theilen in der Weise eingetragen, dass sich die Temperatur, die jedesmal um etwa  $5^\circ$  stieg, nicht über  $170^\circ$  erhob. Die Einwirkung vollzieht sich augenblicklich unter Aufschäumen und es entweichen Ammoniak und Wasserdampf. Das überschüssige Dimethylanilin und andere flüchtige Verbindungen wurden im Dampfströme abgetrieben, und der aus einer zähen dunklen Masse bestehende Destillationsrückstand nach Entfernung der darüber stehenden wässrigen Schicht in heissem Alkohol gelöst und mit diesem zur Krystallisation eingedunstet. Das erhaltene Krystallgemisch (etwa 10 g) wurde von dem alkoholischen Syrup getrennt und auf porösen Thon gestrichen. Es lässt sich durch heissen Alkohol in zwei Producte zerlegen, einen weissen leichter und einen gelben schwerer löslichen Körper, von denen der zweite aus dem harzigen Rückstande der Wasserdampfdestillation auch so gewonnen werden kann, dass man diesen in einem Alkohol-Chloroform-Gemisch löst und diese Lösung mit Aether versetzt. Dabei fällt das gelbe Product als dunkel gefärbter Niederschlag aus.

#### 1. Tetramethyl-*p*-diamidodiphenylmethan

bildet den leichter löslichen Antheil des krystallinischen Reactionsproductes. Zur Reinigung wird seine dunkle alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht, und das Filtrat durch Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose glänzende Blättchen vom Schmp.  $90-91^\circ$  in einer Ausbeute von etwa 4 g.

0.1355 g Sbst.: 0.398 g  $CO_2$ , 0.106 g  $H_2O$ . — 0.138 g Sbst.: 13.3 ccm N ( $19^\circ$ , 758 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$ . Ber. C 80.31, H 8.66, N 11.02.

Gef. » 80.01, » 8.76, » 11.05.

Die Verbindung hat die Eigenschaften und zeigt namentlich die charakteristischen Farbreactionen des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, so dass an ihrer Identität mit diesem kein Zweifel besteht.

#### 2. Gelbe basische Verbindung $C_{20}H_{24}O_2N_4$ .

Der in Alkohol schwer lösliche gelbe Antheil des Reactionsproductes wird durch Auflösen in wenig heissem Chloroform und Ausfällen mit Aether in reiner Form gewonnen, wobei das Tetra-

<sup>1)</sup> Vergl. Scholl, diese Berichte 32, 3492 (1899); Scholl u. Bertsch, diese Berichte 34, 1441 (1901).

methyldiamidodiphenylmethan in Lösung bleibt. Die Ausbeute ist in Folge der Reinigungsverluste gering und schwankte zwischen 0.2 und 1.2 g. Die besseren Ausbeuten wurden erhalten, als wir wasserfeuchtes Quallquecksilber in Dimethylanilin bei 170–180° eintrugen, ohne dass wir damit behaupten wollen, dass die Gegenwart von Wasser in Zusammenhang mit der Ausbeute gestanden habe.

0.1215 g Sbst.: 0.3015 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O. — 0.134 Sbst.: 0.3343 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O. — 0.1372 g Sbst.: 18.4 ccm N (14°, 764 mm). — 0.1100 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 765 mm).

Moleculargewicht nach der Gefriermethode 0.1595 g Sbst. in 15.69 g Benzol: 0.160° Depr.

Nach der Siedemethode 0.8205 g Sbst. in 27.445 g Chloroform: 0.2660, 1.2146 g in 27.445 g Chloroform 0.4660 Erhöhung.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 68.18, H 6.81, N 15.91, Mol.-Gew. 352.

Gef. » 67.69, » 6.84, » 15.86, » 318.

» » 68.03, » 7.09, » 15.72, » 403, 341.

Die gelbe Verbindung hat somit die Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Sie schmilzt bei 208°, ist schwer löslich in Alkohol und besonders Aether, ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform und Aceton. Sie hat basische Eigenschaften und tritt als salzsaures Salz mit Platin-, Quecksilber- und Gold-Chlorid zu leicht krystallisirenden Doppelsalzen zusammen.

*Salzsaures Salz*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.2HCl, wird aus der Chloroformlösung der Base durch trockenen Chlorwasserstoff als ein, über gebranntem Kalk, zu farblosen Krystallen erstarrendes Oel gefällt.

0.1195 g Sbst.: 0.0845 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 16.70. Gef. Cl 17.50.

*Pikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Durch Vermischen der benzolischen Lösung der Base mit einer absolut-alkoholischen Pikrinsäurelösung. Krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in gelben Nadeln vom Schmp. 192°.

0.162 g Sbst.: 23.7 ccm N (18°, 763 mm).

C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>N<sub>10</sub>. Ber. N 17.29. Gef. N 17.0.

*Platindoppelsalz*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.2HCl.PtCl<sub>4</sub>. Fällt aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure bei Zusatz von Platinchlorid und krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in gelbrothen Nadeln,

0.2895 g Sbst.: 0.0740 g Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.57.

*Quecksilberchloriddoppelsalz*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.2HCl.HgCl<sub>2</sub>. Scheidet sich aus der verdünnten salzsauren Lösung des Chlorhydrates bei Zusatz von Quecksilberchlorid aus und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln.

0.2145 g Sbst.: 0.073 g HgS.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Hg. Ber. Hg 28.74. Gef. Hg 29.33.

Die Base reagirt nicht mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Essigsäureanhydrid, dürfte also den Sauerstoff weder als Carbonyl, noch als Carbinol enthalten. Sie lässt sich leicht durch salpetrige Säuren nitriren, wobei zwei stellungsisomere Dinitroderivate entstehen.

*Dinitroderivate,  $C_{20}H_{22}O_2N_4(NO_2)_2$ .*

0.6 g der gelben Base wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 1 g Kaliumnitrit in 20 g Wasser versetzt. Als bald entstand eine orangerothe Fällung, die sich nach 2 bis 3 Stunden vollendet hatte und aus einem gelben schwerer und einem mehr orange gelben leichter löslichen Producte zusammensetzte, von denen letzteres sich beim Erwärmen nach Zusatz des Kaliumnitrits in grösserer Menge zu bilden scheint. Der Niederschlag wurde getrocknet und durch Behandeln mit einer heissen Mischung von Chloroform mit wenig Alkohol in die beiden Bestandtheile zerlegt.

*β-Verbindung.* Der ungelöst gebliebene sammt dem beim Erkalten wieder abgeschiedenen Antheil krystallisirt aus heissem Chloroform, besonders leicht bei Zusatz von Alkohol oder Aether in gelben Nadeln vom Schmp. 225°. Er ist ziemlich löslich in heissem Aceton, schwer bis unlöslich in den andern gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1782 g Sbst.: 0.3525 g  $CO_2$ , 0.08 g  $H_2O$ . — 0.1241 g Sbst.: 20.6 ccm N (16.5°, 754 mm).

$C_{20}H_{22}O_6N_6$ . Ber. C 54.29, H 4.98, N 19.00.

Gef. » 54.42, » 4.98, » 19.15.

*α-Verbindung.* Das leichter lösliche Isomere ist in dem Alkohol-Chloroform-Filtrate enthalten. Dieses wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand zur völligen Entfernung des schwerer löslichen *β*-Isomeren nochmals mit einer heissen Mischung von Chloroform mit Alkohol behandelt, und die aus dem neuen Filtrate durch Eindampfen gewonnenen Krystalle aus einer möglichst concentrirten Chloroformlösung durch Aether ausgefällt. Die Ausbeute ist in Folge des umständlicheren Reinigungsverfahrens geringer als beim *β*-Isomeren. Die Verbindung hat den Schmp. 201—202°, ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Benzol und Eisessig, schwerlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0.1775 g Sbst.: 0.352 g  $CO_2$ , 0.0775 g  $H_2O$ . — 0.0973 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{20}H_{22}O_6N_6$ . Ber. C 54.29, H 4.99, N 19.00.

Gef. » 54.09, » 4.85, » 19.47.