

0.2273 g Sbst.: 0.7132 g CO₂, 0.2973 g H₂O.

C₉H₁₈. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.57, » 14.53.

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

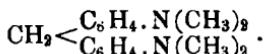
C₉H₁₈. Ber. 4.36. Gef. (auf Luft bezogene) Dichte: 4.54.

Bei der Einwirkung von Jodzinkpropyl auf Chlorhexamethylen bilden sich, ausser Propylhexamethylen und Hexanaphthylen, 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 C₂₀H₂₄O₂N₄ von noch unermittelbarer 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 Leyden¹⁾ haben vor Kurzem mitgetheilt, dass sich Dimethylaniliinoxid beim Erhitzen zum Theil in Tetramethyldiamidodiphenylmethan verwandle, unter vorausgehendem Zerfall in Monomethylanilin und Formaldehyd einerseits, Dimethylanilin anderseits. Es liegt daher die Erklärung unseres Versuches nahe, dass das Dimethylanilin durch das Knallquecksilber zunächst zu Dimethylaniliinoxid oxydiert 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

¹⁾ Diese Berichte 34, 12 [1901].

Carbyloximgruppe der Knallsäure C:NOH in Form des Aldoximrestes in das Dimethylanilin einzuführen¹⁾, haben wir nicht verwirklichen können.

250 g reines Dimethylanilin wurden in einem Rundkolben von $\frac{1}{2}$ L Inhalt im Oelbade auf 160—170° erhitzt, und 70 g mit Dimethylanilin befeuchteten Knallquecksilbers in kleinen Theilen in der Weise eingetragen, dass sich die Temperatur, die jedesmal um etwa 5° stieg, nicht über 170° erhob. Die Einwirkung vollzieht sich augenblicklich unter Aufschäumen und es entweichen Ammoniak und Wasserdampf. Das überschüssige Dimethylanilin und andere flüchtige Verbindungen wurden im Dampfstrome 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 Produkte 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 Anteil des krystallinischen Reactionsproduktes. 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° in einer Ausbeute von etwa 4 g.

0.1355 g Sbst.: 0.398 g CO₂, 0.106 g H₂O. — 0.138 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₇H₂₂N₂. 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 C₂₀H₂₄O₂N₄.

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

¹⁾ 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 Kuallquecksilber 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 CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.134 Sbst.: 0.3343 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1372 g Sbst.: 18.4 ccm N (14°, 764 mm). — 0.1100 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 765 mm).

Molekulargewicht 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: 0.266°, 1.2146 g in 27.445 g Chloroform 0.466° Erhöhung.

C₂₀H₂₄O₂N₄. 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 C₂₀H₂₄O₂N₄. 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 salzaures Salz mit Platin-, Quecksilber- und Gold-Chlorid zu leicht krystallisirenden Doppelsalzen zusammen.

Salzaures Salz, C₂₀H₂₄O₂N₄.2HCl, 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.

C₂₀H₂₆O₂N₄Cl₂. Ber. Cl 16.70. Gef. Cl 17.50.

Pikrat, C₂₀H₂₄O₂N₄.2C₆H₅(OH)(NO₂)₃. Durch Vermischen der benzolischen Lösung der Base mit einer absolut-alkoholischen Pikrinsäurelösung. Krystallisiert aus Alkohol oder Aceton in gelben Nadeln vom Schmp. 192°.

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

C₃₂H₃₀O₁₆N₁₀. Ber. N 17.29. Gef. N 17.0.

Platindoppelsalz, C₂₀H₂₄O₂N₄.2HCl.PtCl₄. Fällt aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure bei Zusatz von Platinchlorid und krystallisiert aus heißer verdünnter Salzsäure in gelbrothen Nadeln,

0.2895 g Sbst.: 0.0740 g Pt.

C₂₀H₂₆O₂N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.57.

Quecksilberchloriddoppelsalz, C₂₀H₂₄O₂N₄.2HCl.HgCl₂. Scheidet sich aus der verdünnten salzauren Lösung des Chlorhydrates bei Zusatz von Quecksilberchlorid aus und krystallisiert aus heißem Wasser in weissen Nadeln.

0.2145 g Sbst.: 0.073 g HgS.

C₂₀H₂₆O₂N₄Cl₄Hg. 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 nitrieren, wobei zwei stellungsisomere Dinitroderivate entstehen.

Dinitroderivate, C₂₀H₂₂O₂N₄(NO₂)₂.

0.6 g der gelben Base wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 1 g Kaliumnitrit in 20 g Wasser versetzt. Alsbald entstand eine orangerothe Fällung, die sich nach 2 bis 3 Stunden vollendet hatte und aus einem gelben schweren und einem mehr orangegelben 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 Anteil krystallisiert 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 CO₂, 0.08 g H₂O. — 0.1241 g Sbst.: 20.6 ccm N (16.5°, 754 mm).

C₂₀H₂₂O₆N₆. 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 CO₂, 0.0775 g H₂O. — 0.0973 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 756 mm).

C₂₀H₂₂O₆N₆. Ber. C 54.29, H 4.09, N 19.00.
Gef. » 54.09, » 4.85, » 19.47.