

458. C. Wurster u. A. Scheibe: Ueber Bromdimethylaniline.

[Aus dem chemischen Labor. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

I. Einwirkung von salpetriger Säure auf das bei 55° schmelzende Bromdimethylanilin.

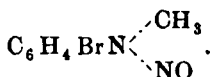
Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Dimethylanilin in Eisessig stellte Weber ¹⁾ ein bei 55° schmelzendes Monobromdimethylanilin dar, aus welchem derselbe durch Spaltung mit Salzsäure das bei 60° schmelzende Metabromanilin erhalten haben will ²⁾. Es würde demnach das durch directes Bromiren erhaltene Bromdimethylanilin der Metareihe angehören und das Brom ausnahmsweise zur Amidogruppe in die Metastellung treten. Da nach neueren Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, die Nitrosogruppe in der Regel nur dann eintritt, wenn die Parastellung frei ist, so war die Möglichkeit vorhanden, dass das Bromdimethylanilin Weber's eine Nitrosoverbindung geben würde. Wir liessen daher eine Lösung von salpetrigsaurem Natron auf eine Lösung von 10 g Bromdimethylanilin in 20 g Salzsäure und 60 g Wasser einwirken, und erhielten so einige Produkte, von welchen wir zwei mit Leichtigkeit isolirten. Setzt man die Lösung von salpetrigsaurem Natron langsam solange zu, bis keine sichtliche Vermehrung des gelben Niederschlages mehr stattfindet, so besteht die ganze Flüssigkeit aus einem Brei kleiner, gelber Nadelchen. Fügt man einen zu grossen Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron hinzu, oder lässt man die Masse längere Zeit mit der salpetrigen Säure stehen, so erhält man ein gelbes Oel, welches erst nach längerer Zeit, oder gar keine Krystalle absetzt. Während der Dauer der Operation entweicht Stickoxyd. Je nach der Art des angewandten Verfahrens schmilzt das so erhaltene Rohprodukt zwischen 64—150°. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst und warm mit Ligroin versetzt. Bald scheiden sich dicke, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 161—163° aus. Dieselben erwiesen sich als bromfrei. Der Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften deuten auf Paranitrodimehtylanilin. Um die Identität mit demselben festzustellen, haben wir das so erhaltene Produkt reducirt, und erhielten so das Dimethylparaphenylendiamin ³⁾, das wir durch Schmelzpunkt, Siedepunkt, Färbung der Lösungen durch Oxydationsmittel und Schmelzpunkt des Acetylderivates charakterisirten.

II. Nitrosamin des Monobrommonomethylanilins.

Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge des Nitrodimehtylanilins hinterblieb ein rothgelber Rückstand. Bei Behandlung des-

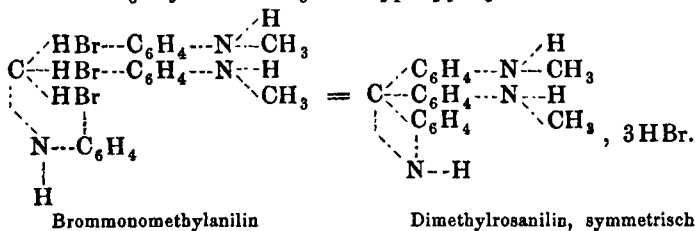
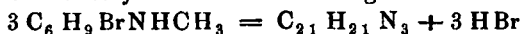
¹⁾ Diese Berichte X, 763; VIII, 715.²⁾ Diese Berichte X, 764.³⁾ C. Wurster, diese Berichte X, 523—526.

selben mit wenig Salzsäure geht das Nitrodimethylanilin und ein rother Körper in Lösung, während ein weisser zurückbleibt. Dieser wurde filtrirt, mit Salzsäure ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem er in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln anschiesst. Derselbe schmilzt bei 74° , ist bromhaltig und zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise. Wir hofften hier in diesem Körper das gesuchte Nitrosobromdimethylanilin in Händen zu haben. Das ganze Verhalten jedoch, sowie die Analyse ergeben, dass ein bromirtes Nitrosamin vorlag:



	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}$	Gefunden
Br	37.20	36.95
N	13.02	13.63.

Bei der Reduction des Nitrosamins und Monobrommonomethylanilins mit Zinn- und Salzsäure entweicht Stickoxyd. Es entsteht ein in Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz. Dasselbe wurde mit Natronlauge zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abddestilliren des Aether hinterblieb ein schweres Oel, welches bei circa $259-260^{\circ}$ unverändert siedet; etwas über seinen Siedepunkt erhitzt, zersetzte sich das so gebildete Monobrommonomethylanilin unter Bildung eines in Alkohol mit rother Farbe löslichen Körpers, der in seinen Eigenschaften dem Fuchsin sehr nahe kommt. Es dürfte aller Analogie nach ein dimethylirtes Fuchsin entstanden sein, und kann diese Reaction der von Weber ¹⁾ beobachteten Bildung des Methylvioletts aus Joddimethylanilin an die Seite gestellt werden.



Es ist von Wichtigkeit, den Zusammenhang des von uns erhaltenen Farbstoffes, sowie des von Weber erhaltenen Violetts mit dem Rosanilin wirklich nachzuweisen, da diese Bildung der methyilirten Rosaniline sehr dafür sprechen würde, dass im Pararosanilin alle drei Stickstoffe sich in der Parastellung befinden.

Der Farbstoff verschwindet durch concentrirte Salzsäure, wird

¹⁾ Weber, diese Berichte X, 765.

durch essigsäures Natron wieder hergestellt; schweflige Säure entfärbt denselben, Braunstein regenerirt ihn nicht wieder.

Das Monobrommonomethylanilin erstarrt in einem Kältegemisch, und schmilzt bei 11° . Löst man es in Salzsäure und versetzt mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich sofort wieder ein weisser Körper ab, welcher sich als das zur Darstellung des Monobrommonomethylanilins benutzte, bei 74° schmelzende Nitrosamin erwies. Beim Kochen des Nitrosamins mit Essigsäureanhydrid entweicht Stickoxyd und man erhält durch Umkrystallisiren aus Ligroin ein Acetylderivat, welches identisch mit dem aus Monobrommonomethylanilin auf gleiche Weise erhaltenen Acetylderivat vom Schmelzpunkt 99° ist.

Hr. Prof. Baeyer übergab uns ein bei 64° schmelzendes Produkt, welches auf Veranlassung des Hrn. Caro durch Einwirkung von Amylnitrit auf Bromdimethylanilin dargestellt worden war. Dieses konnte möglicherweise die gesuchte Nitrosoverbindung sein. Eine Behandlung des Körpers mit Aether zeigte jedoch, dass auch hier ein Gemenge der beiden von uns erhaltenen Verbindungen vorlag. Aus der ätherischen Lösung schieden sich zuerst gelbe Nadeln aus, die bei 162° schmolzen, also Nitrodimehtylanilin waren, während aus der Mutterlauge weisse Nadeln anschossen mit dem Schmelzpunkt 74° , die sich als identisch mit dem von uns gefundenen Nitrosamin des Monobrommonomethylanilins erwiesen. Es entstehen sonach, sowohl durch die Einwirkung der salpetrigen Säure, als des Amylnitrites die gleichen Produkte, im ersteren Falle mehr Nitroprodukt, im zweiten mehr Nitrosamin.

III. Metabromdimethylanilin.

Die Bildung des als Parakörper genau charakterisirten Nitrodimehtylanilins aus dem bei 55° schmelzenden, von Weber als Metaverbindung angegebenen Bromdimethylanilin setzt, wenn die Angaben Weber's richtig sind, eine merkwürdige, molekulare Umlagerung bei der Ersetzung des Broms durch die Nitrogruppe voraus. Da durch die Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur auf das Bromdimethylanilin tiefer gehende Zersetzung stattfindet, so zogen wir, um diese Frage zu entscheiden, vor, das Metabromdimethylanilin herzustellen, aus einem Präparate, welches der Eine von uns schon vor mehreren Jahren aus Bromnitroamidobenzol dargestellt hatte¹⁾. Ein Molekül Metabromanilin wurde mit etwas mehr als 3 Mol. Jodmethyl und Natronlauge im geschlossenen Rohre einige Stunden im Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten war die Röhre mit gelblich gefärbten Krystallen gefüllt. Dieselben wurden von der Natronlauge abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, und aus Wasser umkrystallisirt. Das Jod-

¹⁾ C. Wurster u. U. Grubenmann, diese Berichte VII, 417.

methylat scheidet sich beim raschen Erkalten in Blättchen ab, welche bei 201° unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen. Die Jodbestimmung ergab:



Ber. f. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrNJ}$	Gefunden
37.13	36.81.

Das gut getrocknete Jodmethylat wurde im luftverdünnten Raume vorsichtig destillirt. Es entweicht Jodmethyl; später geht ohne jegliche Zersetzung ein schweres, farbloses Oel über, welches unter gewöhnlichem Drucke bei 259° (corr.) siedet. In ein Kältegemisch gebracht, erstarrte dasselbe vollständig und schmolz bei 11°. Die Analyse ergab:



Ber. f. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrN}$	Gefunden
Br 40	40.45.

Das Metabromdimethylanilin ist demnach durchaus verschieden von dem durch directes Bromiren erhaltenen Bromdimethylanilin. Zur Vergleichung stellten wir noch das Jodmethylat des letzteren dar. Dieses bildet sich schon beim Stehen des Bromdimethylanilins mit Methyljodür in der Kälte, ist schwerer löslich in Wasser wie das Jodmethylat des Metabromanilins und krystallisirt in charakteristischen, messbaren Krystallen, besonders beim freiwilligen Verdunsten verdünnter Lösungen. Die Analyse ergab:

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}(\text{CH}_3)_2\text{J}$	Gefunden
J 37.13	36.87.

Dieses Jodmethylat schmilzt bei 185° unter Zersetzung. Dieser Zersetzungsrückstand ist zum grössten Theil in Alkohol löslich mit einem dem Methylviolett sehr ähnlichen Farbenton.

Nach allem gehört das bei 55° schmelzende Bromdimethylanilin nicht zur Metareihe, wie Weber behauptet, sondern ist wahrscheinlich eine Paraverbindung.

Das von uns erhaltene Metabromdimethylanilin scheint mit salpetrigsaurem Natron eine wirkliche Nitrosoverbindung zu geben. Wenigstens entsteht durch salpetrigsaures Natron in salzsaurer Lösung ein Niederschlag von hellgrünen Nadeln, die sich aus Benzol umkrystallisiren lassen und bei ca. 148° unter Zersetzung schmolzen. Eine zur Analyse bestimmte Portion zersetzte sich im Wasserluftbade vollständig unter Verkohlung. Aus Mangel an Material konnten wir die Untersuchung bis jetzt nicht weiter fortführen.