

**193. A. Schuster und Joh. Pinnow: Ueber Derivate des
 α -Diamidodimethylanilins.**

(Eingegangen am 13. April.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns eine eingehendere Untersuchung des aus α -Diamidodimethylanilin und Essigsäureanhydrid erhaltenen Methyläthenylacetylaminodiphenylamidins in Aussicht gestellt. Dazu war vor allem eine bessere Darstellungsweise von α -Dinitrodimethylanilin nothwendig; denn die Mertens'sche Vorschrift²⁾ erwies sich nicht als durchaus zuverlässig, da gewöhnlich beim Arbeiten nach derselben das von van Romburgh³⁾ beschriebene α -Dinitromethylanilin (Schmp. 176°) erhalten wurde:

Analyse: Ber. für C₇H₇N₃O₄.

Procente: C	42.64,	H	3.55,	N	21.37.
Gef.	»	»	42.64, 42.14	»	3.79, 3.79, » 21.89.

Nach folgendem Verfahren gewinnt man etwas mehr als die gleiche Menge reinen Dinitrokörpers als man Dimethylanilin angewandt hat (z. B. 230 g aus 200 g).

7 g Dimethylanilin werden in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure 3 Vol. Wasser) gelöst, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und bei 10—15° mit 150 ccm Salpetersäure von 30 pCt. versetzt. Nach einem Stehen wird die Flüssigkeit unter Steigerung der Temperatur um ca. 10° gelb, dann braunrot, trübt sich und alsbald scheidet sich Dinitrodimethylanilin in feinen Krystallnadeln aus. Nach weiterem halbstündigen Stehen in der Kälte wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Löst man das Dimethylanilin statt in 50 in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure — natürlich alsdann ohne weiteren Wasserzusatz —, so kann man bei etwas höherer Temperatur und in grösserem Maassstabe arbeiten ohne Beeinträchtigung der Ausbeute oder der Reinheit des Präparates.

Die bei der Reduction des Dinitrodimethylanilins erhaltene Lösung ist nach dem Entfernen des Zinns unter Einleiten von Schwefelwasserstoff einzudampfen, das Diamidodimethylanilin aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung unter Aether zunächst mit fester Soda, dann mit concentrirter Sodalösung abzuscheiden, da die Base nur schwer vollständig dem Wasser durch Aether entzogen wird. Auch Sättigung der wässrigen Lösung mit Kochsalz ist bei ungenügender Concentration von Vortheil. Der trockene Aetherrückstand wird am besten unter verminderter Druck destillirt. α -Diamidodimethylanilin geht

¹⁾ Joh. Pinnow und G. Pistor, diese Berichte 27, 607.

²⁾ Diese Berichte 19, 2123. ³⁾ Rec. d. trav. chim. 8, 273.

bei 178° (unc.) unter 22 mm Druck über; beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetze sich der grösste Theil.

Zur Darstellung von Methyläthenylacetylaminidophenylenamidin wird die Base in die 4—5fache Menge siedenden Essigsäureanhydrids unter Umschwenken eingetragen und das Gemisch noch 4 Stunden im Sieden erhalten. Dann wird die Hälfte abdestillirt, der Rückstand unter Wasserzusatz eingeengt und mit Soda gefällt; der gewaschene, lufttrockene Niederschlag wird in lauwarmem Methylalkohol (2 ccm auf 1 g Substanz) gelöst und mit dem 5—6 fachen Volumen Aether gefällt; nach einmaligem Umkristallisiren aus Wasser ist dann der Körper rein. Aus der Methylalkohol-Aetherlösung scheidet sich erst bei tagelangem Stehen die von Wurster und Sendtner¹⁾ beschriebene Substanz aus.

Eine einfachere Trennung beider Körper sollte auf den Umstand begründet werden, dass das von Wurster und Sendtner beschriebene Reactionsproduct ein Monoacetyl derivat gemäss der Untersuchung dieser Forscher ist, also noch eine freie Amidogruppe enthält, die sich diazotiren lassen musste. Doch missglückte der diesbezügliche Versuch, und da jene Substanz weder die Rothfärbung mit Eisenchlorid gab noch die Methylenblaureaction, so konnte in derselben nicht recht eine freie Amidogruppe sich vorfinden. Das bestätigte die Elementaranalyse der trockenen, aus Essigäther umkristallisierten Substanz. (Schmp. $151.5 - 152.5^{\circ}$ uncorr.)

Analyse: Ber. für Diacetyldiamidodimethylanilin, $C_{12}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 61.27, H 7.23, Na 17.87.

Gef. " " 60.99, 60.96, " 7.56, 7.44, " 18.04.

Aus Wasser krystallisiert die Substanz 2 Mol. mit 3 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $2C_{12}H_{17}N_3O_2 + 3$ aq.

Procente: aq 10.30.

Gef. " " 10.30, 10.43.

Nach Wurster und Sendtner krystallisiert der Körper mit einem Molekül Wasser.

Endlich ergab eine Molekulargewichtsbestimmung, ausgeführt mit der trockenen Substanz in Eisessig:

Ber. 235, Gef. 210.

Um zu ermitteln, in welchem Grade die Einwirkung von Essigsäureanhydrid brauchbar ist zur Charakterisirung von *o*-Diaminen, in welchen eine der Amidogruppen frei, die andere völlig alkylirt ist, wurde eine Operation quantitativ durchgeführt. Dieselbe lieferte 37 pCt. der Theorie reines Condensationsproduct und 36.8 pCt. aus Wasser umkristallisiertes (also nicht völlig reines) Diacetyl derivat.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1806.

Aus dem Methyläthenylacetylamidophenylenamidin wird durch Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe abgespalten; die Base wird mit Kali abgeschieden, in Chloroform aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren aus Wasser wiederholt umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 167—168° (uncorr.) und ist die frühere Angabe (Diese Berichte 27, 607) dementsprechend zu korrigieren.

Analyse: Ber. für C₉H₁₁N₃.

Procente: C 67.08, H 6.83, N 26.09.

Gef. » » 66.65, » 7.03, » 26.19.

Die Base ist leicht löslich in heissem Wasser und Chloroform, mässig in den kalten Solventien schwer in Aether. Ihr Pikrat gelbbraune Nadeln aus Eisessig, schmilzt nach vorheriger starker Bräunung unter Aufschäumen bei 248° (uncorr.).

In heissem Wasser, Aethyl- und Amylalkohol sowie Essigäther ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. für C₉H₁₁N₃, C₆H₃N₃O₇.

Procente: C 46.15, H 3.59.

Gef. » » 45.94, » 3.90.

Ihre Diazoverbindung ist recht beständig; deren Lösung sowie des Platindoppelsalzes lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, kochen. E. Lellmann und R. Heiler¹⁾ haben gezeigt, dass man

in den den Primulinring C  S enthaltenden Azofarbstoffen das

Schwefelatom ersetzen kann durch die Imidogruppe, ohne denselben die Fähigkeit, von der ungebeizten, vegetabilischen Faser fixirt zu werden, zu nehmen. Da nun das Methyläthenylamidophenylenamidin auch den Imidazolring enthält, wie das von den genannten Autoren untersuchte Amidobenzylphenylenamidin, so lag es nahe, gelegentlich die Frage zu beantworten, ob scblechterdings diesem Ringe die Eigenschaft zukommt, den ihn enthaltenden Azofarbstoffen Substanztivität zu verleihen. Unterschied sich doch der von uns dargestellte Körper vom Amidobenzylphenylenamidin dadurch, dass das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Methyl ersetzt war, die zu diazotirende Imidogruppe an dem mit zwei Kohlenstoffatomen am Imidazolring beteiligten Benzolkern haftete statt an der Benzenylgruppe und endlich diese letztere durch einen rein aliphatischen Complex ersetzt war. Trotzdem wird der mit β-Naphthylamin erhaltene Azofarbstoff von ungebeizter Baumwolle angenommen und erst bei längerem Kochen mit starker Seifenlösung entfernt. Der Farbstoff krystallisiert aus Anilin in hellrothen bis orangefarbenen Nadeln mit schwach grünlichem Reflex, die bei 260° (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2759.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}>\text{C}_6\text{H}_3\text{N}: \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$.

Procente: N 22.22.

Gef. » 21.92.

Das Methyläthenylamidophenylenamidinchlorhydrat krystallisiert aus Methylalkohol in noch nicht bei 260° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$.

Procente: HCl. 31.20.

Gef. » 30.85.

Methyldiäthenyltetramidobenzol.

Das Methyläthenylacetylaminodiphenylenamidin wird in seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure (1:10) unter guter Kühlung mit der berechneten Menge gewöhnlicher Salpetersäure nitirt, die Lösung in Wasser gegossen, die Base mit Soda abgeschieden, auf Coliertuch filtrirt, gewaschen, erst zur völligen Entfernung des Glaubersalzes aus Wasser, zur Beseitigung höher nitrirter Producte aus Alkohol (den Schmelzpunkt beeinflussten dieselben nicht, ihr Vorhandensein wurde durch die Analyse festgestellt) und endlich aus Eisessig, der ein oder zwei (?) Isomere leichter löst, umkrystallisiert. Das Methyläthenylnitroacetylaminodiphenylenamidin scheidet sich aus Eisessig zunächst in zu Warzen vereinigten, feinen, hellgelben Nadeln, dann, indem diese wieder in Lösung gehen, in derben Krystallen ab, welche ein Molekül Krystalleisessig enthalten und getrocknet bei $220-221^\circ$ (uncorr.) schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol und Eisessig, mässig in den letzten kalten Solventien, heissem Wasser und Benzol, schwer in Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: C 53.23, H 4.84, N 22.58.

Gef. » 53.03, 53.46, » 5.01, 5.33, » 23.09.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Procente: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 19.48.

Gef. » » 19.85.

Durch Kochen mit starker Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten; das Methyläthenylnitramidophenylenamidin wird mit Soda gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert: Feine bordeauxrote Nadeln vom Schmp. $251-252^\circ$ (uncorr.), die sich leicht in Aceton, heissem Alkohol und Wasser, mässig in den letzten kalten Solventien, Benzol, Aether und Ligroin lösen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 52.43, H 4.85, N 27.18.

Gef. » » 52.17, » 5.19, » 27.85.

Aus dem folgenden Versuche ergiebt sich, dass die Nitrogruppe der Amido- bzw. Acetylaminogruppe benachbart ist; doch muss unterschieden bleiben, welche der beiden möglichen Stellen dieselbe einnimmt.

Das Methyläthenylnitroacetylaminodophenylamidin wird zwei Stunden mit Zinn und Eisessig gekocht, die Masse mit Salzsäure versetzt und nach dem Entfernen von Essigsäure und Zinn mit Quecksilberchlorid gefällt. Das Quecksilberchloriddoppelsalz des Methyläthenyltetramidobenzolchlorhydrates, lanzenförmige Nadeln aus verdünnter Salzsäure, schmilzt bei 211—212° (uncorr.)

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_4$, 2 HCl, 2 HgCl₂.

Procente: Hg 49.08.

Gef. » » 48.25.

Nach dem Fällen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und starkem Einengen wird die Base nicht durch Soda, sondern nur durch Alkali abgeschieden, was allem Anscheine nach auf die wasserentziehende Wirkung starker Lauge zurückzuführen ist. In den Alkoholen ist das Methyläthenyltetramidobenzol spielend, mässig in heissen Wasser, schwer in kaltem und in organischen Solventien, Alkohole ausgenommen, löslich. Aus Wasser kommt es nur schwierig in feinen, noch nicht bei 260° schmelzenden Nadeln heraus, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie erst bei anhaltendem Trocknen (110—120°) abgeben.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_4$.

Procente: C 66.0, H 6.0, N 28.0.

Gef. » » 66.24, » 6.43, » 28.05.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_4 + 1 \text{ aq.}$

Procente: aq 8.26.

Gef. » » 8.34.

Das Methyläthenyltetramidobenzolchlorhydrat bildet ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Frankfurt a. O.-Berlin, März 1896.

194. A. Hantzsch und D. Gerilowski:

Notiz betr. die Ionenzahl der diazosulfonsauren Salze.

(Eingegangen am 8. April.)

In einer gleichbetitelten Abhandlung¹⁾ hat Hr. Bamberger behauptet, dass »die kryoskopischen Zahlen der zwei isomeren Salze $C_6H_4 < \begin{matrix} N_2O \\ | \\ SO_3Na \end{matrix}$, welche Hr. Hantzsch in der besprochenen Abhandlung²⁾ aufführt, sämmtlich falsch sind, und zwar in Folge eines Rechenfehlers«. Einen Beweis für diese Anschuldigung erbringt Hr.

¹⁾ Diese Berichte 29, 608.

²⁾ Hantzsch und Gerilowski, diese Berichte 28, 2002. Hrn. Bamberger's Angriffe werden aus Gründen, die von seinem Standpunkte aus begreiflich sind, ausschliesslich gegen meine Person gerichtet. Dem berechtigten Verlangen des Hrn. Gerilowski, gemeinsam zu erwidern, habe ich um so