

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 Methyläthylenylacetylamidophenylamidins 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 $C_7H_7N_3O_4$.

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 einigem Stehen wird die Flüssigkeit unter Steigerung der Temperatur um ca. 10° gelb, dann braunroth, trübt sich und alabald 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 umkrystallisirt. 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 vermindertem Druck destillirt. α -Diamidodimethylanilin geht

¹⁾ Job. 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 zersetzte sich der grösste Theil.

Zur Darstellung von Methyläthénylacetylamidophenylamidin 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—6fachen Volumen Aether gefällt; nach einmaligem Umkrystallisiren 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 gegründet werden, dass das von Wurster und Sendtner beschriebene Reactionsproduct ein Monoacetylderivat 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 umkrystallisirten Substanz. (Schmp. 151.5—152.5° 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 krystallisirt die Substanz 2 Mol. mit 3 Mol. Krystallwasser.

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

Procente: aq 10.30.

Gef. » » 10.30, 10.43.

Nach Wurster und Sendtner krystallisirt 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 umkrystallisirtes (also nicht völlig reines) Diacetylderivat.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1806.

Aus dem Methyläthénylacetylamidophenylenamidin 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 umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei $167-168^{\circ}$ (uncorr.) und ist die frühere Angabe (Diese Berichte 27, 607) dementsprechend zu corrigiren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3$.

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 $C_9H_{11}N_3$, $C_6H_3N_3O_7$.

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 $C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C_2$ 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 Methyläthénylamidophenylenamidin auch den Imidazolring enthält, wie das von den genannten Autoren untersuchte Amidobenzénylphenylenamidin, so lag es nahe, gelegentlich die Frage zu beantworten, ob schlechterdings diesem Ringe die Eigenschaft zukommt, den ihn enthaltenden Azofarbstoffen Substantivität zu verleihen. Unterschied sich doch der von uns dargestellte Körper vom Amidobenzénylphenylenamidin 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 krystallisirt aus Anilin in hellrothen bis orangefarbenen Nadeln mit schwach grünlichem Reflex, die bei 260° (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2759.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ \text{CH}_3 \text{C} = \text{N} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2.$$

Procente: N 22.22.

Gef. » » 21.92.

Das Methyläthenylamidophenylamidinchlorhydrat krystallisirt aus Methylalkohol in noch nicht bei 260° schmelzenden Nadeln.

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

Procente: H Cl. 31.20.

Gef. » » 30.85.

Methyldiäthenylnitramidobenzol.

Das Methyläthénylacetylamidophenylamidin wird in seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure (1:10) unter guter Kühlung mit der berechneten Menge gewöhnlicher Salpetersäure nitriert, 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 nitrierter 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, umkrystallisirt. Das Methyläthénylnitroacetylamidophenylamidin 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° (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 Methyläthénylnitramidophenylamidin wird mit Soda gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt: Feine bordeauxrothe Nadeln vom Schmp. 251—252° (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 ergibt sich, dass die Nitrogruppe der Amido- bezw. Acetylamidogruppe benachbart ist; doch muss unentschieden bleiben, welche der beiden möglichen Stellen dieselbe einnimmt.

Das Methyläthénylnitroacetylamidophenylamidin 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 Methyläthényltetramidobenzolchlorhydrates, lanzettenförmige 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 Methyläthényltetramidobenzol spielend, mässig in heissem 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 Methyläthényltetramidobenzolchlorhydrat 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 $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N_2O Na \\ SO_3 Na \end{smallmatrix}$, 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