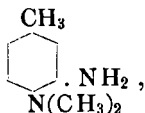


432. Joh. Pinnow und A. Matcovich: Ein Beitrag zu den Substitutionsregelmässigkeiten bei der Bildung von Azofarbstoffen.

(Vorgetragen von Joh. Pinnow in der Sitzung vom 25. Juli.)

In diesen Berichten war seiner Zeit (28, 3043) mitgetheilt worden, dass *m*-Amidodimethyl-*p*-toluidin:



mit Diazobenzolsulfosäure oder salpetriger Säure einen Azofarbstoff giebt, und die Bestimmung der Angriffsstelle wurde in Aussicht genommen. Erfolgte der Eingriff in *o*-Stellung zur alkylirten Amidogruppe wie im Methyl-*p*-toluidin¹⁾, so musste dem bei der Spaltung des Farbstoffes auftretenden Diamidodimethyltoluidin dieselbe Constitution zukommen wie dem Reductionsproduct eines Dinitrodimethyltoluidins, welches nach der für die Darstellung des α -Dinitrodimethylanilins bewährten Vorschrift²⁾ sich erhalten liess. Oder die Azogruppe greift in *p*-Stellung zur Amidogruppe ein; in diesem Falle ist die Spaltungsbase identisch mit derjenigen, welche aller Voraussicht nach gewonnen wird, sofern man vom *o*-Amidodimethyltoluidin ausgeht: $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH}_2$, 1.2.4.5. Wird wie die Carboxyl-³⁾ und die Methylengruppe⁴⁾ auch Methyl abgespalten, so muss α -Diamidodimethylanilin resultiren. Differirte die Spaltungsbase von allen genannten Körpern, so blieb ihr nur übrig die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N}$, 1.2.3.4. Im Folgenden wird der Beweis erbracht, dass die Azogruppe in *p*-Stellung zur Amidogruppe eingreift. Zur Charakterisirung der Basen dienten die Diacetylderivate und die beim Ueberhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehenden Producte: Acetylamidotrimethylbenzimidazole.

Die aus 20.8 g sulfanilsaurem Natrium, 7.3 g reinem Natriumnitrit, 31 ccm officin. Salzsäure, 150 ccm Wasser dargestellte Diazolösung wurde zu 16 g *o*-Amidodimethyl-*p*-toluidin unter guter Kühlung hinzugegeben, mit 18 g Natriumhydrat alkalisch gemacht, durch 96 ccm Eisessig der Farbstoff gefällt (dem Ueberschuss an Eisessig verdankt der Farbstoff grössere Dichte), durch Coliren, Anreiben mit Wasser, neues Coliren und Pressen gereinigt; für die Analyse wurde aus

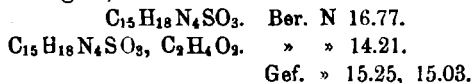
¹⁾ Bamberger und Wulz, diese Berichte 24, 2082.

²⁾ A. Schuster und Joh. Pinnow, diese Berichte 29, 1053.

³⁾ Ann. d. Chem. 236, 263; diese Berichte 24, 1695 und 20, 1274.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3167.

50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt; doch resultirte, wie aus den Zahlen hervorgeht, ein leicht dissociirendes Acetat:



Auch ohne Isolirung des Nitro- und Amido-Dimethyltoluidins liess sich der Farbstoff darstellen, wenn die nach Nitrirung des Dimethyl-*p*-toluidins in conc. Schwefelsäure erhaltene Lösung in Wasser gegossen, mit Zinkstaub der Nitrokörper reducirt und dann die Diazolösung zugegeben wurde; mit Natrium-Carbonat und -Acetat wurde der Farbstoff abgeschieden; doch musste der grösseren Salzmengen wegen das Waschen mit Wasser wiederholt werden; die Ausbeute an Diamidodimethyltoluidin war bei diesem abgekürzten Verfahren die gleiche.

Diamidodimethyltoluidin.

Der feuchte Farbstoff wurde durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gespalten unter Verwendung von drei Vierteln der zur Reduction bei theoretischer Ausbeute nöthigen Menge, berechnet auf Amidodimethyltoluidin, also auf 65 g desselben 146.5 g Zinnchlorür und 296 ccm off. Salzsäure. Durch halbstündiges Erhitzen mit 90 g Zinn wurde das Chlofid in Chlorür übergeführt und die Base unter den bekannten¹⁾ Cautele isolirt; wichtig ist es, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat und nicht mit Kali zu trocknen, da andernfalls Dimethylamin auftritt, die Ausbeute an roher (einmal destillirter) Base geringer ausfällt und endlich letztere wiederholt in vacuo fractionirt werden muss: Sdp. 193.5° (unc. wie die übrigen Sdp. und Schmp.) bei 40 mm Barometerstand; die Base erstarrte alsbald zu Blättern, die aus Ligroin mehrmals umkrystallisirt wurden, unter Verwerfung der am schwersten löslichen Antheile; sie schmolz nach mässiger Sinterung bei 60–61°; eine absolute Reinigung war in Anbetracht der schnellen Oxydation nicht zu erreichen. Ausbeute 26.8 g.

0.1876 g Sbst.: 0.4526 g CO₂, 0.1575 g H₂O.

0.2343 g Sbst.: 51.8 ccm N (21°, 757.4 mm).

C₉H₁₅N₃. Ber. C 65.45, H 9.10, N 25.45.

Gef. » 65.79, » 9.33, » 25.07.

Das Diamidodimethyltoluidinpikrat, in ätherischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet diamantglänzende, rhomboëdrische, gelbbraune Tafeln vom Schmp. 157–158°, ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, heissen Alkoholen, mässig in kalten Alkoholen, Essigester, Chloroform, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1053.

0.2158 g Sbst.: 0.3231 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3$, 2 $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. C 40.45, H 3.37.

Gef. » 40.83, » 3.67.

Das Bromhydrat wurde einmal in geringer Menge beim Eindunsten einer Lösung von 1 g Base in 3 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gewicht in Tafeln erhalten, die in Wasser, Bromwasserstoffsäure und Alkohol sich spielend lösten und aus letzterer Lösung mit Aether gefällt wurden. Auf eine Analyse wurde der geringen Menge und der leichten Oxydirbarkeit wegen verzichtet.

Durch zehnstündiges Kochen des Diamidodimethyltoluidins mit der vierfachen Menge Eisessig, Fällen mit Natriumcarbonat, Waschen mit wenig Wasser, Abpressen und Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird das

Diacetyldiamidodimethyltoluidin

in rhombischen Tafeln vom Schmp. $235-236^\circ$ erhalten, die sich leicht in Eisessig, Chloroform und heissen Alkoholen, mässig in kalten Alkoholen, heissem Benzol und Essigester, schwer in den letzteren kalten Solventien, Aceton, Aether und Ligroin lösen.

0.2051 g Sbst.: 0.4733 g CO_2 , 0.1467 g H_2O .

0.1770 g Sbst.: 26.9 ccm N (21° , 753.7 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 62.65, H 7.63, N 16.87.

Gef. » 62.93, » 7.94, » 17.44.

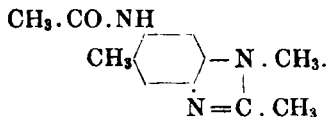
Diamidodimethyltoluidin und Essigsäureanhydrid.

9 g Diamidodimethyltoluidin wurden mit 35 ccm Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr 6 Stunden auf $154-158^\circ$ erhitzt; nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser wurde unter Kühlung mit Ammoniak gefällt, die Base abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen (Rohproduct 5.4 g) und aus Wasser oder Alkohol wiederholt umkrystallisiert: Feine, glänzende Nadeln, beim langsamen Erkalten Prismen vom Schmp. $237-238^\circ$, die sich leicht in Alkoholen Chloroform, heissem Aceton und Essigester, mässig in den letzteren kalten Solventien, Schwefelkohlenstoff, heissem Benzol und Wasser, schwer in kaltem Benzol, Wasser und Aether, nicht in Ligroin lösen. Bei der Umkrystallisation aus Alkohol muss die Lösung mit einer Kältemischung abgekühlt werden.

Bei der Fällung mit Ammoniak war deutlich der Geruch nach Methylacetat aufgetreten; durch Kochen mit Salzsäure wurde Essigsäure und eine primäre (weil diazotirbare) Base erhalten; demnach war unter Abspaltung von Methyl zwischen einer Amido- und der Dimethylamido-Gruppe Condensation eingetreten¹⁾, wodurch deren o-Stellung zu einander bewiesen ist. Zwischen den beiden Amido-

¹⁾ Diese Berichte 30, 3115.

gruppen aber ist Nachbarstellung durch das Verhalten des Diamido-dimethyltoluidins gegen Eisessig ausgeschlossen. Das Reaktionsproduct ist ein Acetylamido-methyl-äthenyltoluylenamidin (*N*- α -2-Trimethyl-3-acetylamidobenzimidazol):



0.1904 g Sbst.: 0.4640 g CO₂, 0.1219 g H₂O.

0.1782 g Sbst.: 31.4 ccm N (20°, 741 mm).

$$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}. \quad \text{Ber. C } 66.36, \text{ H } 6.91, \text{ N } 19.36.$$

Gef. » 66.46, » 7.11, » 19.62.

Das in alkoholischer Lösung dargestellte, aus Eisessig umkry-
stallisierte Pikrat bildet kleine, dicke, schwefelgelbe Nadeln vom
Schmp. 264°, die in heissem Eisessig, Essigester und Alkohol sich
mässig, schwer in den kalten Solventien und in Aceton lösen.

0.1246 g Sbst.: 0.2202 g CO₂, 0.0491 g H₂O.

$$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7. \quad \text{Ber. C } 48.43, \text{ H } 4.04.$$

Gef. » 48.19, » 4.37.

Trimethylamidobenzimidazol.

2 g Acetylamidotrimethylbenzimidazol werden mit 5 ccm Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht 5 Minuten gekocht, die Lösung wird (zuletzt unter Zugabe von Alkohol) auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, die Base mit Soda gefällt, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und wiederholt aus Wasser (6—7-mal) umkristallisiert: Feine Nadeln vom Schmp. 237—237.5°; in sämtlichen organischen Solventien, ausgenommen Aether und Ligroin, löste sich der Körper ziemlich leicht, ja spielend, leicht auch in heissem, schwer in kaltem Wasser.

0.1742 g Subst.: 0.4384 g CO₂, 0.1210 g H₂O.

0.1808 g Subst.: 38.6 ccm N (25°, 753.3 mm).

$$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 \quad \text{Ber. C } 68.57, \text{ H } 7.43, \text{ N } 24.0.$$

Gef. » 68.63, » 7.72, » 23.59.

Das Chlorhydrat krystallisirte aus officineller Salzsäure wasserfrei in Nadeln, die bei 295° noch nicht schmolzen.

0.2901 g Subst.: 0.3286 g AgCl.

$C_{10}H_{13}N_3, 2HCl$. Ber. HCl 29.46. Gef. HCl 29.01.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet ein hochgelbes, schweres, krystallinisches Pulver, welches bei 265° unter Aufschäumen schmilzt, in heissem Eisessig mässig, in kaltem Eisessig und den übrigen organischen Solventien schwer löslich ist.

0.1732 g Sbst.: 0.3036 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₀H₁₃N₃, C₆H₅N₃O₇. Ber. C 47.52, H 3.96.

Gef. » 47.81, » 4.36.

0.75 g Trimethylamidobenzimidazolchlorhydrat wird in 7.5 ccm Wasser und 0.7 g officineller Salzsäure gelöst, mit 0.23 g Natriumnitrit versetzt und die Diazolösung zu 0.45 g β -Naphthylamin in 10 ccm Alkohol gegeben; mit 3 g Natriumacetat wird der Farbstoff gefällt, abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt: Feine, gelbrothe Prismen, die bei 254–257° unter Zersetzung schmelzen. Das Trimethylbenzimidazolazo- β -naphthylamin löst sich leicht in Eisessig und heissem Essigester, mässig in kaltem Essigester und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Aceton und Aether.

0.1775 g Sbst.: 33.3 ccm N (25°, 759.8 mm).

C₂₀H₁₉N₅. Ber. N 21.27. Gef. N 20.79.

m-Dinitrodimethyltoluidin

wird nach der für α -Dinitrodimethylanilin gegebenen Vorschrift gewonnen; doch tritt die Nitrirung schwerer ein, verläuft langsamer und glatter und die Ausbeute ist wesentlich günstiger, als beim Dinitrodimethylanilin, zumal wenn durch vorheriges Auskochen die (rohe) Salpetersäure von salpetriger Säure befreit ist. 70 g Dimethyl-*p*-toluidin werden in 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) gelöst, man füllt auf 1 L auf und giebt bei 15–17° 1.5 L Salpetersäure von 30 pCt. hinzu; die Temperatur steigt zumeist nur um 4–6°. Wenn die Abscheidung nicht mehr zunimmt oder einige Gasbläschen sich zeigen, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und aus Ligroin unter Verwerfung der am schwersten löslichen Antheile (durch weitergehende Nitrirung entstandenes Dinitrotolylmethylnitramin) umkrystallisirt: Dicke, feuerrothe Nadeln vom Schmp. 95°, die sich in allen organischen Solventien leicht lösen, ausgenommen kalten Alkohol und Ligroin, welche nur wenig von dem Körper aufnehmen. Aus Eisessig krystallisirt er in vierkantigen, aneinander gelagerten Prismen. Ausbeute 106.3 g. Es lag Dinitrodimethyltoluidin vor.

0.2155 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

0.2140 g Sbst.: 36.6 ccm N (21°, 752 mm).

C₉H₁₁N₃O₄. Ber. C 48.0, H 4.88, N 18.67.

Gef. » 47.62, » 5.09, » 19.32.

Dass das Di-*m*-dinitrodimethyltoluidin(α)¹⁾ entstanden ist, geht hervor aus der Ueberführung des Körpers in das von van Romburgh²⁾ und Gattermann³⁾ dargestellte Di-*m*-dinitrotolylmethylnitramin vom Schmp. 138–139° durch rauchende Salpetersäure.

¹⁾ Diese Berichte 30, 841.

²⁾ Rec. trav. chim. 3, 404.

³⁾ Diese Berichte 18, 1488.

0.1805 g Sbst.: 0.2505 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₈H₈N₄O₆. Ber. C 37.5, H 3.12.

Gef. » 37.84, » 3.69.

Acetylamidonitrodimethyl-*p*-toluidin.

Dinitrodimethyltoluidin (10 g) wird durch andauernde Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium (100 ccm Alkohol, 20 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht) bei 60—70° zu Nitrodimethyltoluylen-diamin reducirt; die Lösung wurde vom Schwefel abfiltrirt, eingedampft, der Rückstand mit wenig Alkohol und verdünnter Salzsäure (90 ccm Wasser, 38 ccm officinelle Salzsäure) versetzt, filtrirt, die Schmieren ausgeäthert, mit Ammoniak die Base gefällt und in Aether aufgenommen; da die Base auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war (ihr in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat dissociirt leicht und neigt zur Zersetzung), wurde sie durch eintägiges Stehen in Eisessiglösung (10 ccm Eisessig, 4.1 g Base) mit Essigsäureanhydrid (6 ccm) in ihr Acetylderivat übergeführt, das mit Wasser und Ammoniak gefällt, abgesaugt, gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff unter Zuhülfenahme einer Kältemischung umkrystallisirt wurde; fractionirte Krystallisation aus Lignoïn eignete sich minder gut zur Reinigung: Hellgelbe Nadeln, Prismen beim langsamen Krystallisiren vom Schmp. 97°, die sich in sämmtlichen organischen Solventien, ausgenommen kaltes Lignoïn und Schwefelkohlenstoff, leicht, theilweise spielend, lösen.

0.1030 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.1156 g H₂O.

0.1941 g Sbst.: 29.8 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₁H₁₃N₃O₃. Ber. C 55.69, H 6.33, N 17.72.

Gef. » 55.53, » 6.65, » 17.59.

m-Diamidodimethyl-*p*-toluidin.

Die Reduction des Dinitrodimethyltoluidins (73.6 g) mit Zinn (232 g) und roher Salzsäure (432 ccm) lieferte ausser dem gewünschten Diamidodimethyl-*p*-toluidin chlorhaltige Producte, wie des Oefteren bei ähnlichen Gelegenheiten beobachtet wurde. Wie das *m*-Amidodimethyltoluidin¹⁾ wurde durch Krystallisation des Chlorhydrates und Destillation — in diesem Falle natürlich im Vacuum — die Base gereinigt. Die Isolirung des *m*-Diamidodimethyltoluidins bereitet weniger Schwierigkeiten als die des Isomeren, da es sich auch nicht im Entferntesten so leicht oxydirt. Ausbeute 42.1 g Chlorhydrat. Die Base destillirt bei 189° und 22 mm Druck; sie erstarrt schnell. Mehrmals aus Lignoïn fractionirt umkrystallisirt, bildet sie lange, weisse, schräg zugespitzte, gestreifte Prismen vom Schmp. 54.5—56.5°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3042.

0.2846 g Subst.: 0.6802 g CO₂, 0.2309 g H₂O.

0.2571 g Subst.: 60.5 ccm N (27°, 757.4 mm).

C₉H₁₅N₃. Ber. C 65.45, H 9.10, N 25.45.

Gef. » 65.18, » 9.02, » 25.82.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus officineller Salzsäure in Nadeln bezw. Prismen, die bei 221—225° schmelzen und in Wasser und Salzsäure sich viel schwerer lösen als das Isomere.

0.3109 g Subst.: 0.3786 g AgCl.

C₉H₁₅N₃ · 2HCl. Ber. HCl 30.67.

Gef. » 30.99.

Das Pikrat, in ätherischer Lösung dargestellt, zunächst fractioniert aus Wasser, dann unter Zuhilfenahme einer Kältemischung aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, bildet dicke, schwefelgelbe Nadeln, die bei 142—143° schmelzen, in allen organischen Solventien, ausgenommen Aether und Ligroin, und in heissem Wasser sich leicht, in kaltem Wasser schwer lösen.

0.1920 g Subst.: 0.2861 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

C₁₅H₉N₃ · 2 C₆H₃N₃O₇. Ber. C 40.45, H 3.37.

Gef. » 40.63, » 3.72.

Diacetyldiamidodimethyltoluidin

wurde durch 10-stündiges Kochen der Base (3.8 g mit 13 ccm Eisessig) erhalten. Der Körper fiel mit Soda schmierig aus, erstarrte aber auf Zusatz von Aether, wurde colirt, mit Aether angerieben, gewaschen und aus Essigester mehrmals umkrystallisiert: Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 151—152°, die sich leicht in Aceton, Alkoholen, Chloroform, heissem Benzol, Essigester und Wasser, schwer in Aether und Ligroin lösen.

Will man die Isolirung der Base umgehen, so erhitzt man Chlorhydrat (8.85 g) mit entwässertem Natriumacetat (8.85 g) und Eisessig (45 ccm) 1¼ Stde. zum Sieden, fügt nach dem Abkühlen Essigsäureanhydrid hinzu (6.2 ccm), fällt nach eintägigem Stehen mit Soda und etwas Ammoniak und krystallisiert die abgesaugte und gewaschene, lufttrockne Substanz (7.05 g) aus Essigester um: 4.95 g.

0.1940 g Subst.: 0.4473 g CO₂, 0.1358 g H₂O.

0.1621 g Subst.: 25.7 ccm N (28°, 755.6 mm).

C₁₃H₁₉N₃O₂. Ber. C 62.65, H 7.63, N 16.87.

Gef. » 62.87, » 7.77, » 17.28.

m-Diamidodimethyltoluidin und Essigsäureanhydrid.

Beim 4-stündigen Erhitzen auf 160° von Diamidodimethyltoluidin (12 g) mit Essigsäureanhydrid (35 ccm) im geschlossenen Rohre entsteht in gleicher Weise wie oben *N*-α-2-Trimethyl-4-acetylamidobenzimidazol, das mit Ammoniak gefällt und nach dem Waschen und Trocknen wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert wird: Feine, lange Nadeln, welche bei 199—201° schmelzen, sich in

Eisessig, heissem Aceton und Alkoholen leicht, in kalten Alkoholen, Chloroform, Benzol und heissem Essigester mässig, in Aether und Ligroin nicht lösen.

0.2256 g Sbst.: 0.5444 g CO_2 , 0.1479 g H_2O .

0.2028 g Sbst.: 35.2 ccm N (22° , 764.5 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 66.36, H 6.91, N 19.36.

Gef. » 65.81, » 7.28, » 19.77.

Der Körper krystallisirt mit 1 Mol. Methylalkohol auf 2 Mol.

$2\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$. Ber. CH_3OH 6.87. Gef. CH_3OH 7.14.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet feine, schwefelgelbe, vielfach zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei $158-159.5^\circ$ schmelzen, in heissem Eisessig sich ziemlich leicht, in kaltem Eisessig, heissem Aceton und Alkohol mässig, in den letzteren kalten Solventien und in Essigester schwer lösen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. C 48.43, H 4.04

Gef. » 48.11, » 4.22.

Trimethylamidobenzimidazol

wird wie das Isomere dargestellt und aus Methylalkohol unter Zuhilfenahme einer Kältemischung umkrystallisirt: Schmp. $129-130^\circ$. Aus Wasser wird der Körper in Nadeln erhalten, die sich in heissem Aceton und Methylalkohol leicht, mässig in den kalten Solventien und in heissem Wasser lösen; er wird wie sein Isomeres aus wässriger Lösung ausgesalzen. 2 Mol. der Base krystallisiren mit 1 Mol. Methylalkohol.

$2\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 + \text{CH}_4\text{O}$. Ber. CH_4O 8.38. Gef. CH_4O 8.40.

0.1907 g Sbst.: 0.4762 g CO_2 , 0.1351 g H_2O .

0.1889 g Sbst.: 40.2 ccm N (25° , 759.8 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 68.57, H 7.43, N 24.00.

Gef. » 68.10, » 7.87, » 23.58.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus officineller Salzsäure in rechteckigen Platten, die bei 285° noch nicht schmolzen.

0.3328 g Sbst.: 0.3884 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$. Ber. HCl 29.46. Gef. HCl 29.88.

Das Pikrat wird in alkoholischer Lösung dargestellt und schmilzt bei $224-225^\circ$.

0.2049 g Sbst.: 0.3561 g CO_2 , 0.0790 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. C 47.52, H 3.96.

Gef. » 47.39, » 4.38.

Trimethylbenzimidazolazo- β -naphtylamin

wird wie das Isomere erhalten und gereinigt: Granatrothe Prismen mit grünem Oberflächenschimmer vom Schmp. $258-259^\circ$.

0.1393 g Sbst.: 26.3 ccm N (22° , 758 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5$. Ber. N 21.27. Gef. N 21.32.

m-Amidodimethyl-*p*-toluidin und Diazobenzolsulfosäure.

In der beim *o*-Amidodimethyl-*p*-toluidin beschriebenen Weise wurde auch der Farbstoff aus *m*-Amidodimethyltoluidin und Diazobenzolsulfosäure gewonnen, nur dass die Lösung wesentlich concentrirter gehalten wurde. Da der Farbstoff schmierig ausfiel, wurde er in Eisessig gelöst bzw. damit angerieben und mit Wasser ausgespritzt; eine zur Analyse aus viel Alkohol umkrystallisirte Probe bildete würfelförmige Kryställchen vom Schmp. 205—206°, die sich in Eisessig leicht, mässig in heissem Alkohol, in kaltem Alkohol und in den übrigen Solventien nicht oder schwer lösten. Auch hier wurde ein leicht dissociirendes Acetat erhalten.

0.1855 g Sbst.: 25.1 ccm N (16°, 757 mm).

0.1816 g Sbst.: 0.1144 g BaSO₄.

C₁₅H₁₈N₄SO₃. Ber. N 16.77, S 9.58.

C₁₅H₁₈N₄SO₃·C₂H₄O₂. Ber. N 14.21, S 8.12.

Gef. » 15.76, » 8.65.

Dass Amidodimethyl-*p*-toluidinazobenzolsulfosäure vorliegt, beweist das Verhältniss zwischen Schwefel- und Stickstoff-Atomen 1 : 4.16.

In der oben beschriebenen Weise wurde der Farbstoff gespalten und die Base isolirt; sie ging unter 49 mm Druck bei 198—202° über und stellte nach der Analyse ein Diamidodimethyltoluidin dar.

0.1765 g Sbst.: 39.8 ccm N (22°, 754 mm).

C₉H₁₅N₃. Ber. N 25.45. Gef. N 25.33.

Die Acetylrung, wie oben ausgeführt (5.5 g Base, 22 ccm Eisessig), gab ein Diacetylderivat (6.3 g) vom Schmp. 234.5—236°, das aus Methylalkohol in rhombischen Tafeln krystallisirte und auch in den Löslichkeitsverhältnissen dem aus *o*-Amidodimethyltoluidin erhaltenen Körper vollkommen entsprach.

0.2103 g Sbst.: 0.4860 g CO₂, 0.1503 g H₂O.

0.1936 g Sbst.: 30 ccm N (23°, 756.9 mm).

C₁₃H₁₉N₃O₂. Ber. C 62.65, H 7.63, N 16.87.

Gef. » 63.02, » 7.94, » 17.38.

Mit Essigsäureanhydrid (12 ccm) 5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 155—158° erhitzt, gab das eben beschriebene Diamidodimethyltoluidin (2.1 g) ein Acetylamidotrimethylbenzimidazol vom Schmp. 237—238°, das in Nadeln aus Methylalkohol krystallisirte und also mit dem aus *o*-Amidodimethyltoluidin erhaltenen identisch ist.

0.1356 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0898 g H₂O.

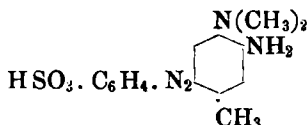
0.1256 g Sbst.: 22.3 ccm N (27°, 760.7 mm).

C₁₃H₁₅N₃O. Ber. C 66.36, H 6.91, N 19.36.

Gef. » 66.07, » 7.35, » 19.59.

Sind aber die Derivate und mithin die aus den beiden Farbstoffen erhaltenen Diamidodimethyltoluidine identisch, so muss in An-

betracht der bekannten Constitution der letzteren dem aus *m*-Amido-dimethyltoluidin erhaltenen Farbstoff nachstehende Formel zukommen, also die Diazogruppe in *p*-Stellung zur Amidogruppe eingegriffen haben und in *m*-Stellung zur Dimethylamidogruppe, welche in diesem Falle keine dirigirende Wirkung ausübt:



433. R. Stoermer: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf secundäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. October.)

Bekanntlich wirkt die salpetrige Säure auf secundäre und tertiäre Amine unter Einführung der Nitrosogruppe, sei es am Stickstoff oder am Kohlenstoff. Aber bei beiden Arten von Aminen kann die Wirkung eine andere werden, was besonders von den tertiären schon genauer bekannt ist, je nach der Art des Amins und je nach den Versuchsbedingungen. Gelegentlich der Darstellung des Methylphenmorpholins durch R. Stoermer und Brockerhof¹⁾ liess man zu Oxydationszwecken gasförmige salpetrige Säure auf die Base einwirken. Nach ganz kurzer Zeit der Einwirkung fiel aus der alkoholischen Lösung ein Nitronitrosamin aus, was die Veranlassung zu den nachfolgenden Versuchen wurde. Beim Studium der Literatur zeigte sich, dass eine solche nitrirende Wirkung der Säure an Kohlenwasserstoffen²⁾ und secundären Aminen nur äusserst selten beobachtet worden ist, dass sie dagegen bei tertiären Aminen in einer ganzen Reihe von Fällen constatirt wurde. So sind von secundären Aminen, so viel ich habe finden können, nur das Tetrahydrochinaldin von Möller³⁾ und einige isomere Dimethyltetrahydrochinoline von Ferratini⁴⁾ vermittelt Salzsäure und Natriumnitrit in Nitronitrosoverbindungen übergeführt worden, ohne dass die Reaction genauer studirt worden wäre. Bei den tertiären Aminen tritt die Nitrogruppe in die Para-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1639.

²⁾ L. H. Friedburg und John A. Mandel, Am. Journ. 12, 7—12 und 54—57.

³⁾ Ann. d. Chem. 242, 314.

⁴⁾ Gaz. chim. 23 [2], 112, 122, 421.