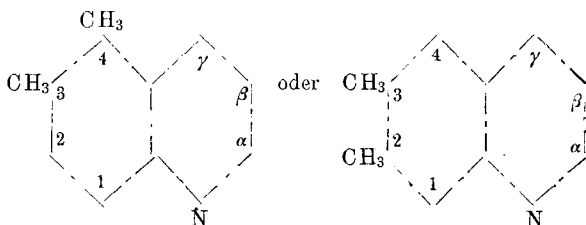


schmelze ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dimethylchinophenol, dessen Platinsalz in mikroskopischen, hellgelben Nadeln fällt.

Da nach Jacobsen die Amidogruppe im Orthoxylydin in der Parastellung steht, so sind theoretisch zwei Dimethylchinoline denkbar. Es kann demnach mein Dimethylchinolin folgende Constitution haben:



Ich beabsichtige, die Untersuchung des Dimethylchinolins fortzusetzen und auch auf seine Isomeren auszudehnen.

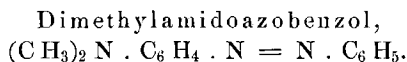
Kiel, den 16. Juni 1884.

357. Richard Möhlau: Ueber eine Darstellungsmethode des Helianthins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]
(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wird die Sulfonsäure des Dimethylamidoazobenzols, deren Natrium- oder Ammoniumsalz das technische Helianthin oder Orange III bildet, nach Griess¹⁾ durch Vereinigung von Paradiazobenzolsulfonsäure mit Dimethylanilin gewonnen.

Die Beobachtung einer wegen ihrer Eigenthümlichkeit und Einfachheit gleich interessanten Entstehungsweise des Dimethylamidoazobenzols und einer glatt verlaufenden Sulfurirungsweise des letzteren setzt mich in den Stand, eine, wie ich glaube, empfehlenswerthe Darstellungsmethode des Helianthins mitzutheilen.

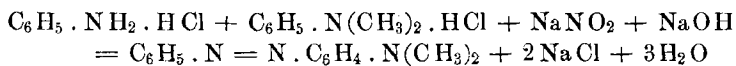


Wenn man auf ein gelöstes Gemisch äquivalenter Mengen der salzsauren Salze des Anilins und des Dimethylanilins salpetrige Säure — aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelt — einwirken lässt,

¹⁾ Diese Berichte X, 528.

so bildet sich im Wesentlichen einerseits Diazobenzolchlorid, andererseits salzsaures Nitrosodimethylanilin. Der Process gewinnt eine durchaus andere Gestalt, wenn man ein ebenfalls im Verhältniss gleicher Moleküle bereitetes Lösungsgemisch der eben erwähnten Salze der Einwirkung einer alkalischen Natriumnitritlösung unterwirft.

In diesem Falle entsteht der Gleichung



gemäss Dimethylamidoazobenzol.

Zur Herstellung dieses Körpers habe ich es zweckmässig gefunden, folgendermaassen zu verfahren.

7.4 Theile Natriumnitrit von 100 pCt. Gehalt } in 54 Theilen
und 4 Theile Natriumhydroxyd } Wasser gelöst,
werden allmählich mit

10 Theilen Anilin, }
13 Theilen Dimethylanilin } in 36 Theilen Wasser gelöst,
und 23 Theilen Salzsäure von 21⁰ B. }

vereinigt. Es ist vortheilhaft, während der ganzen Operation zu rühren und die Temperatur nicht über 15⁰ steigen zu lassen.

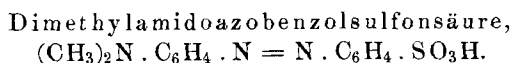
Zuerst färbt sich die Flüssigkeit roth, bald jedoch springt die Farbe in orange-gelb über, und es scheiden sich gelbe blättrige Kryställchen ab, die in immer wachsender Menge der ursprünglichen Lösung schliesslich ein breiartiges Aussehen verleihen. Das Produkt wird nun auf dem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen.

Da der Azokörper in der Regel etwas Diazoamidobenzol beigemischt enthält, so erscheint es für seine Reindarstellung geboten, das Rohprodukt in warmer concentrirter Salzsäure aufzunehmen, nach Beendigung der Stickstoffentwicklung zu filtriren, und im Filtrat durch Verdünnen mit Wasser und Zugabe von Natronlauge das Dimethylamidoazobenzol wieder abzuschneiden. Die Ausbeute an letzterem ist eine sehr befriedigende.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in den schon von Griess charakterisirten gelben Blättchen, für welche ich den Schmelzpunkt 114⁰ fand.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.98 pCt.



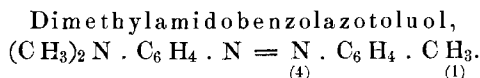
Die Sulfurirung des Dimethylamidoazobenzols nimmt einen sehr glatten Verlauf, wenn man eine Lösung von 1 Theil desselben in 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 30 pCt. Anhydridgehalt

während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Nach dieser Zeit giesst man in Wasser, wobei sich die Sulfonsäure ausscheidet, sättigt heiss mit Soda oder Ammoniak, und erhält so beim Erkalten der filtrirten Lösung das Helianthin in den bekannten orange gelben Blättchen.

Die freie Sulfonsäure wurde durch allmähliche Zugabe von Salzsäure zu der heissen wässerigen Lösung des Natriumsalzes in violetten glänzenden Prismen bezw. Blättchen gewonnen und zeigte bei 110° getrocknet den verlangten Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	13.77	13.81 pCt.

Bei der Reduktion spaltet sie sich in Sulfanilsäure und Dimethylparaphenylendiamin, und ist daher mit der Griess'schen Säure identisch.



Substituirt man in vorstehend beschriebenem Verfahren das Anilin durch das Orthotoluidin, so ist das Resultat ein unbefriedigendes. Der Grund dieses Misserfolges ist wohl in der verhältnissmässig schwach basischen Natur des Orthotoluidins zu suchen.

Dahingegen liefert das Paratoluidin ein auch hinsichtlich der Ausbeute günstiges Ergebniss.

Werden 6.5 Theile Natriumnitrit von 100 pCt. } in 46.5 Theilen
Gehalt und 3.5 Theile Natriumhydroxyd } Wasser gelöst,
mit 10 Theilen Paratoluidin, 11.3 Theilen Dimethyl- } in 31 Theilen
anilin und 20 Theilen Salzsäure von 21° B. } Wasser gelöst,
vereinigt, so gelangt man, unter Beobachtung der oben angeführten Massregeln, zu einem Dimethylamidobenzolazotoluol, welches aus Alkohol, in dem es, wie auch in Aether, leicht löslich ist, in goldgelben Blättchen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 168 — 168.5°. Die Substanz lässt sich zum grössten Theil unzersetzt destilliren.

Der Stickstoffgehalt entspricht dem von der Theorie verlangten.

	Berechnet	Gefunden
N	17.57	17.87 pCt.

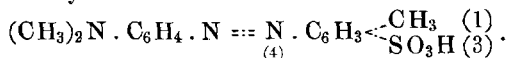
Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisirt in violetten Prismen, welche von Alkohol mit fuchsinrother Farbe aufgenommen werden. Concentrirte Säuren lösen die Base mit braungelber Farbe. Letztere geht beim Verdünnen mit Wasser in fuchsinroth über. Die Spaltungsprodukte bei der Reduktion sind Paratoluidin und Dimethylparaphenylendiamin.

Eine Sulfonsäure durch Sulfurirung des Azokörpers zu erzielen, ist mir auf keine Weise gelungen. Dieses negative Resultat steht mit

der Vorliebe der Sulfogruppe im Einklang, im Benzolkern zu dem schon vorhandenen Stickstoffatom die Parastellung einzunehmen, wie dies bei der Sulfurirung des Anilins, des Orthotoluidins, des Amidoazobenzols und, wie ich eben gezeigt habe, auch des Dimethylamidoazobenzols, beobachtet wird. Im gegebenen Falle aber ist das Parawasserstoffatom schon durch Methyl vertreten.

Es hat jedoch keine Schwierigkeit, auf dem von Hrn. Griess vorgezeichneten Wege zu einer

Dimethylamidobenzolazotoluolsulfonsäure,



zu gelangen. Der Vollständigkeit halber mag dieselbe hier Erwähnung finden. Man erhält sie durch Vereinigung der nach der Methode von Nevile und Winther¹⁾ leicht darstellbaren diazirten Paratoluidinsulfonsäure, ($\text{CH}_3:\text{SO}_3\text{H}:\text{NH}_2 = 1:3:4$), mit Dimethylanilin in Gegenwart von etwas Alkohol. Nach einiger Zeit setzt man Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser, sammelt die ausgeschiedene Sulfonsäure auf dem Filter, nimmt sie zur Reinigung in verdünnter Natronlauge auf und scheidet sie aus der klaren, heißen, wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch allmähliche Zugabe von Salzsäure wieder ab. So gewinnt man sie beim Erkalten der Flüssigkeit in dunkelvioletten, fast schwarzen Prismen, unlöslich in Aether, mit orangegelber Farbe löslich in Alkohol und, besonders in der Wärme, auch in Wasser.

Das Natriumsalz krystallisirt in orangegelben, glänzenden Blättchen.

Die Stickstoffbestimmung der bei 110° getrockneten Säure ergab:

	Berechnet	Geunden
N	13.17	13.32 pCt.

Es liegt nahe, die Anwendbarkeit obiger Methode zur Gewinnung tertiärer Amidoazokörper noch bei anderen primären und tertiären aromatischen Monaminen zu erproben. Versuche der Art werden ein besonderes Interesse dann beanspruchen, wenn man zu Paramidoderivaten tertiärer Monamine zu gelangen wünscht, welche auf dem gewöhnlichen Wege der Nitrosirung und Amidirung nicht erhalten werden können.

Dresden, 20. Juni 1884.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1947.