

Die gechlorten Alkohole, von denen nur sehr geringe Mengen auftreten, entstehen vermuthlich durch directe Substitution des Weingeistes oder durch Spaltung ihnen nahe verwandter zuvor gebildeter Körper.

Vielleicht gelingt es, auch den Dichloralkohol mit Sicherheit zu isoliren, sobald noch grössere Mengen Rohmaterial als bisher zu unserer Verfügung stehen. Alsdann soll auch die geringe Mittelfraction vom Schmp. 90—140° noch einer näheren Untersuchung unterworfen werden.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

516. Eug. Lellmann und Rich. Hailer: Ueber einige amidirte Amidinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November.)

Die Eigenschaft, die Baumwollfaser ohne Mitwirkung von Beizen kräftig anzufärben, hielt man früher für eine Eigenthümlichkeit der Tetraazofarbstoffe, bis man in den vom sogen. Dehydrothioparatoluidin sich ableitenden Monoazofarbstoffen Substanzen fand, die diese Eigenschaft ebenfalls besitzen. Bei der sich aufdrängenden Frage, wodurch dieses Verhalten der genannten Monoazokörper bedingt sein könnte, muss der Blick wohl auf den in diesen Substanzen enthaltenen eigenthümlichen Ring:

$$\begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{C} \\ \diagup \quad | \\ \text{C} \quad \quad \text{N} \cdot \text{C} \\ \diagdown \quad | \end{array}$$
 fallen, und daran wird sich

gleich die zweite Frage schliessen, was sich wohl an diesem Ringe ändern lässt, ohne dass die Fähigkeit, substantive Baumwollfarbstoffe zu bilden, den Basen verloren geht.

Es schien interessant zu prüfen, ob es mehr die Natur der Elemente oder mehr die Art ihrer Anordnung sei, welche diese Eigenschaft bedingt.

Da lag nun eine Ersetzung des Schwefelatomes durch andere Elemente oder Gruppen nahe, und so haben wir eine Verbindung hergestellt, die anstatt des Schwefels eine Imidgruppe enthielt, im Uebrigen aber vom Dehydrothiitoluidin keinen Unterschied zeigte.

Da der Ring $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C} \\ \diagup \quad | \\ \text{C} \quad \quad \text{N} - \text{C} \\ \diagdown \quad | \end{array}$ sich in den sogen. Amidin- oder Anhydrobasen (Imidazolen) vorfindet, so war der Weg zur Erzeugung dieser Substanz vorgezeichnet.

p-Nitrobenz-*p*-toluid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Gleiche Gewichtstheile Paranitrobenzoesäure und Paratoluidin wurden in einem mit Watte lose verschlossenen Kolben mit in das Gemenge eintauchendem Thermometer im Luftbade auf 180 bis 220° erhitzt, bis eine Probe an Ammoniak keine Nitrobenzoesäure mehr abgab. Bei genaueter Temperatur kocht die Masse gleichmässig, und die Umsetzung vollzieht sich im Verlauf von 5—6 Stunden.

Die schwärzliche Masse wurde nach dem Erkalten zerrieben, zuerst mit säurehaltigen und dann mit ammoniakhaltigem Wasser ausgelaugt. Hierauf wurde mit wenig Alkohol erwärmt und auf dem Saugfilter mit kleinen Mengen Alkohol nachgewaschen, um einen rothvioletten Farbstoff, der sich in der Schmelze gebildet hatte, zu entfernen.

Man erhielt so ein graues Pulver, das sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol und nur sehr wenig in Wasser löste. Aus Eisessig krystallisirte die Masse in graugelben, seidenglänzenden Krystallnadeln, welche bei 203° schmolzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 65.62, H 4.69.

Gef. » » 65.21, » 4.76.

p-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{CH}_3$.

Das fein zerriebene Paranitrobenzparatoluid wurde allmählich in mit Eiswasser gekühlte Salpetersäure von 1.45 spec. Gewicht eingetragen, mit der Vorsicht, dass sich das Gemisch nicht erwärme; nach halbstündigem Stehen goss man dieses dann in Wasser, wobei sich die Nitroverbindung in flockigen, gelben Massen abschied.

Der Nitrokörper, der in Eisessig sehr leicht, in Alkohol immerhin noch reichlich löslich ist, krystallisirt aus letzterem in schönen goldgelben Blättchen aus, welche bei 171—172° schmelzen.

Analysen: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$.

Procente: C 55.81, H 3.65.

Gef. » » 55.59, » 4.07.

p-Amidobenzenylnitrolylenamidin, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$.

Das Nitrobenznitrotoluid wurde fein zerrieben, mit Alkohol zu einem dünnen Brei angeschlemmt und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Zinnchlorür (in conc. Salzsäure gelöst) reducirt. Beim Zufügen der Zinnchlorürlösung erwärmte sich die Mischung anfangs leicht, später heftiger, so dass zuletzt Kühlung nöthig war. In kurzer Zeit war die Reaction beendet; nun dampfte man die Lösung auf dem Wasserbade ab, bis das weisse Zinndoppelsalz auskrystallisirte. Dieses wurde in kleinen Portionen in concentrirtes Schwefelammonium

eingetragen, wobei sich die Base als dunkle, feste Masse abschied. Diese lösten wir in Alkohol und versetzten mit Salzsäure; da sich das Chlorhydrat indessen nicht als sehr krystallisationsfähig erwies, dampften wir die Lösung zur Trockne, nahmen den Rückstand mit alkoholhaltigem Wasser auf und füllten durch Schwefelsäure das krystallinische Sulfat aus. Dieses Salz zerlegten wir nach dem Umkrystallisiren aus Wasser mit Ammoniak und reinigten die gewonnene Base durch Krystallisation aus ammonhaltigem Wasser; das Amidin bildete kleine gelbliche Nadeln vom Schmp. 113—114°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$.

Procente: C 75.33, H 5.82.

Gef. » » 75.03, » 6.34.

Das Sulfat besitzt die Formel $C_{14}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4 + H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3H_2SO_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 5.50.

Gef. » » 5.52.

Das entwässerte Salz hatte die erwartete Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4$

Procente: SO_3 24.92.

Gef. » » 24.95.

Diese Amidinbase, das Analogon des Dehydrothiolutolidins, theilt nun mit letzterem die Eigenschaft, nach erfolgter Diazotirung der Amidogruppe sich mit geeigneten Componenten zu substantiven Baumwollfarbstoffen zu vereinigen.

Es ergibt sich somit, dass beim Ersatz des Schwefels durch die Imidgruppe in dem oben erwähnten Ringe diese Eigenschaft erhalten bleibt.

Wir haben sodann weitere Veränderungen mit dem Dehydrothiolutolidin vorgenommen und nicht nur den Schwefel durch NH ersetzt, sondern auch die Amidogruppe von der Parastelle an den Metapunkt verschoben, um zu prüfen, ob diese Veränderung vielleicht die Eigenschaft, substantive Baumwollfarbstoffe zu bilden, aufheben würde.

Das so abgeleitete:

m-Amidobenzeyltoluylenamidin

ist eine schon früher von v. Schack dargestellte Substanz, deren Zusammensetzung jedoch wegen Widersprüchen in den analytischen Resultaten¹⁾ nicht genügend begründet war, obwohl Hübner von den bei den möglichen Annahmen die richtige gewählt hat. Wir haben daher die Versuche Schack's mit einigen unerheblichen Modificationen wiederholt.

¹⁾ Die Verbrennung stimmte nicht auf das Amidin, sondern auf seine Muttersubstanz, das Amidobenztoluylendiamin, während man aus den Analysen der Salze auf das Vorliegen des Amidins schliessen musste.

Das *m*-Nitrobenz-*p*-toluid, welches Schack aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und *p*-Toluidin gewann, haben wir aus der Säure und der Base, wie oben bei der Isomeren beschrieben wurde, dargestellt und die Nitrirung ganz in derselben Weise ausgeführt. Auch die Reduc-tion wurde ebenso bewerkstelligt, nur haben wir nach dem Eintragen des Zindoppelsalzes in überschüssiges Schwefelammonium die Base durch Ausschütteln mit Aether gewonnen; nach dem Verjagen des Aethers blieb sie als gelbliche, krystallinische Masse zurück und wurde durch Krystallisation aus heissem ammonhaltigen Wasser in hellgrauen Blättchen vom Schmelzpunkt 238° gewonnen. Schack giebt den Schmelzpunkt 227—229° an, doch kann an der Identität der Producte wohl nicht gezweifelt werden.

Die Analyse ergab nun, wie zu erwarten war, dass eine Amidin-base vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$.

Procente: C 75.33, H 5.82.

Gef. » » 75.66, » 6.25.

Schack beschreibt ein Sulfat dieser Base von der Zusammen-setzung $C_{14}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4$; wir gewannen ein schwefelsaures Salz von der Formel $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$; dasselbe krystallisirte aus Wasser in gelblichen Blättchen.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 9.06.

Gef. » » 9.28.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2SO_4$.

Procente: SO_3 14.76.

Gef. » » 14.97.

Auch diese Base bildete, in bekannter Weise behandelt, substan-tive Baumwollfarbstoffe, jedoch war die Affinität derselben zur Faser geringer als bei den isomeren vom eben beschriebenen Paraamido-amidin sich ableitenden Azokörpern.

Wir haben nun noch ein weiteres amidirtes Amidin dargestellt, und zwar unter Verwendung des *m*-Xylidins.

p-Nitrobenz-*m*-xylid, $NO_2C_6H_4CONHC_6H_3(CH_3)_2$.

Gleiche Theile *p*-Nitrobenzoesäure und Metaxyloidin wurden im Luftbad (hier wie bei sämmtlichen anderen Versuchen wurde der Lothar Meyer'sche Thonofen verwandt) einige Stunden auf 230° erhitzt, die flüssige Schmelze in Wasser gegossen und nach dem Erkalten und Erstarren der Masse dieselbe zerrieben, mit salzsäurehaltigem und hierauf mit ammonhaltigem Wasser ausgezogen. Dann entfernte man auf dem Saugfilter aus dem Rohproduct mit sehr wenig Alkohol den Farbstoff, der sich bei dem Erhitzen gebildet hatte, und krystallisirte aus Alkohol um; man erhielt so hübsche graue Prismen,

welche bei 166° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in heissem Wasser lösen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_3N_2$.

Procente: C 66.66, H 5.18.

Gef. » » 65.90, » 5.20.

p-Nitrobenznitro-*m* xylid, $NO_2C_6H_4CONHC_6H_2NO_2(CH_3)_2$.

Die Nitrirung des eben beschriebenen Xylids verläuft nicht so glatt wie die der Tolaide; wir erhielten ein einigermaassen befriedigendes Resultat nur, als wir das in Eisessig gelöste Xylid langsam zu der mit Eis gekühlten und mit einem gleichen Volumen Eisessig verdünnten Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 hinzugaben. Nach halbstündigem Stehen goss man in Wasser, krystallisirte das bräunliche Product aus Eisessig um und gewann so grosse derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 139—140°. Die Verbindung löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_5N_3$.

Procente: C 57.14, H 4.11.

Gef. » » 56.83, » 4.67.

p-Amidobenzenyl-*m*-xylylenamidin,



Die Reduction wurde wie oben ausgeführt, nur löste man das Zinndoppelsalz in Wasser und entfernte das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Nachdem das Filtrat durch Eindampfen etwas concentrirt worden war, gab man Schwefelsäure hinzu und engte dann bis zur Bildung einer Krystallhaut ein. Das Sulfat schied sich in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus und lieferte beim Behandeln mit Ammoniak das Amidin; letzteres erhielten wir durch Krystallisation aus ammonhaltigem Wasser als feine, beinahe farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, jedoch war die Ausbeute eine geringe.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3$.

Procente: C 75.94, H 6.33.

Gef. » » 76.06, » 7.08.

Das Sulfat hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N_3 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$ und verliert das Wasser erst völlig bei 150°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$.

Procente: HO_2 24.32, SO_3 18.01.

Gef. » » 24.22, » 17.89.

Wir haben dieses Amidin aus Materialmangel bisher nicht auf seine Fähigkeit, substantive Baumwollfarbstoffe zu bilden, prüfen können, doch ist diese Eigenschaft wohl zweifellos vorhanden.