

Analyse: Ber. für  $N_2H_2(C_6H_5SO_2)_2$ .

Procente: C 46.15, H 3.85, N 8.97.

Gef. » » 46.24, » 4.25, » 9.0.

Mit Kalilauge bildet das dibenzolsulfonirte Hydrazin in der Kälte ein Salz, welches in überschüssiger Kalilauge schwer löslich ist und eine deutlich gelbe Farbe besitzt. Beim Erwärmen zersetzt sich dieses Salz in eigenthümlicher Weise unter Bildung von Benzolsulfinsäure und Stickstoff. Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird kein Nitramid gebildet; die Verbindung giebt vielmehr ihren Stickstoff als solchen ab; als zweites Reactionsproduct entsteht dabei ein schwerlöslicher stickstofffreier Körper, welcher sich in Alkalien unter Bildung von Benzolsulfinsäure auflöst.

Genf, Universitätslaboratorium.

### III. Joh. Pinnow und G. Pistor:

#### Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Nitrosokörper.

[Mittheilung aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 5. März.)

In einer früheren kurzen Mittheilung (diese Berichte 26, 1313) haben wir gezeigt, dass Nitrosodimethylanilin von Formaldehyd reducirt wird zu Tetramethyldiamidoazoxybenzol und zu Amidodimethylanilin, welches Letzteres mit der bei dieser Reaction auftretenden Ameisensäure zu einem Formylderivat zusammentritt. Für die reducirende Eigenschaft der Aldehyde, die anorganischen Körpern gegenüber häufig beobachtet war, lassen sich aus dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen nur wenige Beispiele vorführen. Hierhin gehört die Reduction der organischen Säuren zu Aldehyden bei der Destillation ihrer Kalksalze mit ameisen-saurem Calcium, die Darstellung zumal aromatischer Alkohole aus den zugehörigen Aldehyden auf Kosten der Hälfte der Substanz durch Einwirkung von Kali, die Entstehung von Trimethylamin- und Formodimethylaminsulfat aus Formaldehyd und Ammoniumsulfat, wie Plöchl<sup>1)</sup> gefunden, und die Bildung von Methylchlorid und Ameisensäure aus Trioxymethylen und Salzsäure bei 100° nach Tischtschenko<sup>2)</sup>.

Auch werden nur Nitrosokörper von Aldehyden reducirt. *p*-Nitrosodimethylanilin wird von Formaldehyd selbst bei 160° nicht verändert, wie Schmelzpunkt und Eigenschaften des wiedergewonnenen Productes

1) Diese Berichte 21, 2117.

2) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 15, 321.

zeigten neben dem Umstande, dass Druck in der Röhre nicht vorhanden war. Bei 200° tritt Abspaltung von Dimethylamin und Verharzung ein.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Formylamido- dimethylanilin.

Wir hatten nun seiner Zeit, als die Constitution des Formylderivates noch nicht erschlossen war, zur Aufklärung desselben die Darstellung einiger Derivate versucht und zwar zunächst die Einwirkung von Jodmethyl studirt, da sich ja ein wohlcharakterisirtes Quecksilberdoppelsalz erhalten liess. Jodmethyl und Formylamidodimethylanilin wirken bereits beim Zusammengeben stark auf einander ein. Das Reactionsproduct ist aber kein einheitlicher Körper und auch durch wiederholte Einwirkung von Jodmethyl auf die von Neuem gepulverte Substanz liess sich ein solcher nicht gewinnen. Als in ätherischer Lösung gearbeitet wurde, um die Heftigkeit der Reaction zu mässigen, resultirte nur unverändertes Ausgangsmaterial, wie die Stickstoffbestimmung zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O$ .

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.31.

Endlich wurde eine methylalkoholische Lösung des Formylkörpers mit Jodmethyl in einer Druckflasche 8 Stunden auf 100° erhitzt, und zwar wurde vom Jodmethyl ein Ueberschuss angewandt (10 g auf 3 g Base), da sich bei den ersten Versuchen gezeigt hatte, dass bei Anwendung äquimolecularer Mengen die Reaction nicht völlig durchgeführt wurde. Nur durch mehrfache fractionirte Krystallisation liess sich auch dieses Mal ein reiner Körper gewinnen. Derselbe war leicht löslich in Wasser, und färbte sich seine Lösung bald blau. Aus Alkohol wurde er in fast weissen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 265° schmolzen. Die Analyse gab auf die Formel  $C_{11}H_{19}N_2J$  stimmende Werthe.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_2J$ .

Procente: C 43.14, H 6.21, N 9.15, J 41.50.

Gef. » » 42.56, 42.92, » 6.58, 6.48, » 8.98, » 42.13.

Der Körper war somit das bereits von Wurster<sup>1)</sup> aus Tetramethyl-*p*-phenylendiamin und Jodmethyl erhaltene Pentamethylphenylendiaminjodid. Das Jodmethyl hatte also ebenso wie Salzsäure die Formylgruppe abgespalten. Auch bei Anwendung äquimolecularer Mengen war das Ergebniss kein wesentlich anderes. Die bei 168° schmelzenden Nadeln erwiesen sich als Trimethylphenylendiaminjodid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 526.

**Analyse:** Ber. für  $C_9H_{15}N_2J$ .

Procente: C 38.85, H 5.39, N 10.07.

Gef. » » 39.17, » 5.29, » 10.05.

Ein Jodmethyladditionsproduct ist somit nicht existenzfähig.

### Salpetrige Säure und Formylamidodimethylanilin.

In die gut gekühlte Lösung von 1 Th. Formylamidodimethylanilin in etwa 20 Th. Essigsäure von 20 pCt. wurden allmählich 2 Theile Natriumnitrit eingetragen. Das nach einigem Stehen vollkommen abgeschiedene rothe Pulver giebt beim Umkrystallisiren aus Wasser lange glänzende Nadeln vom Schmp.  $86^{\circ}$ . Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Chloroform, heissem Benzol, Aether und Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, Aether und Wasser. In Eisessig löst sich der Körper leicht, fällt jedoch auf Zusatz von Wasser wieder aus. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction wurde nicht erhalten, vielmehr war, wie schon des öfteren in ähnlichen Fällen <sup>1)</sup> beobachtet, eine Nitrogruppe eingetreten, wie die Analyse zeigt.

**Analyse:** Ber. für  $CHONHC_6H_3NO_2N(CH_3)_2$ .

Procente: C 51.67, H 5.27, N 20.10.

Gef. » » 51.74, » 5.56, » 20.51.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, konnte die Formylgruppe durch Kochen mit Salzsäure abgespalten und nach der Diazotirung durch Kochen mit absolutem Alkohol oder durch Eintragen einer Zinnoxidulnatronlösung *m*- oder *o*-Nitrodimethylanilin erhalten werden, von denen das erste bereits von A. Groll<sup>2)</sup> dargestellt ist. Der Versuch führte nicht zum Ziele, ebensowenig wie es neuerdings Gattermann<sup>3)</sup> gelingen wollte, aus dem Nitroamidobenzyltoluol die Amidogruppe auf diese Weise zu entfernen.

Da aber bei der Reduction unseres Nitroamidodimethylanilins nur zwei Dimethyltriamidobenzole mit den Stellungen  $(NH_2, NH_2 N)$  (1.2.4) und (1.3.4) in Frage kommen konnten, von denen das eine bekannt war, so musste auf diese Weise die Stellung der Nitrogruppe aufzuklären sein. Es haben nämlich Wurster und Sendtner<sup>4)</sup> durch Reduction des Nitrodimethyl-*p*-phenylendiaminoxamäthans mit Zinn und Salzsäure eine Base vom Sdp.  $298^{\circ}$  erhalten, die sie auch aus dem Mertens'schen Dinitrodimethylanilin darstellten. Nun weist freilich Mertens<sup>5)</sup> den Substituenten seines Dinitrodimethylanilins die Stellungen  $(NO_2, NO_2, N[CH_3]_2)$  (1.3.4) zu, da selbiges durch

<sup>1)</sup> Wurster und Sendtner, diese Berichte 12, 1805; Wurster und Schobig, diese Berichte 12, 1811; Niementowski, diese Berichte 20, 1888. M. Uibrig, Inauguraldissert. 1892, 17. Ed. Koch, diese Berichte 20, 2459.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 198.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1855.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 1806.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 2123.

Kali in Dimethylamin und  $\alpha$ -Dinitrophenol gespalten wird, wonach im Reductionsproducte die Amidgruppen in *m*-Stellung zu einander sich befinden müssen. Wurster und Sendtner geben hingegen ihrer Base die Constitution  $\text{NH}_2, \text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  1.2.4. Dieselben haben ferner durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Monacetyl-derivat bekommen, welches in seinem Krystallwasser bei  $82^\circ$  schmilzt, bei  $120^\circ$  fest wird und wieder wasserfrei bei  $153^\circ$  schmilzt.

Durch Reduction des Nitroformylamidodimethylanilins mit Zinn und Salzsäure erhielten wir unter gleichzeitiger Abspaltung der Formylgruppe ebenfalls eine Base der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ :

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ .

Procente: C 63.57, H 8.61, N 27.82.

Gef. » » 63.79, » 8.95, » 27.96.

Dieselbe wich zwar in ihrem Siedepunkte ( $289^\circ$ ) von den Angaben Wurster und Sendtner's ab, stimmte jedoch in ihrer leichten Oxydirbarkeit, ihrer Löslichkeit in Wasser und den Schmelzpunkten ihres Acetylderivates mit jenen überein. Zur Controle wurde sie auch aus dem Merten'schen Dinitrodimethylanilin dargestellt und daraufhin mit der Wurster-Sendtner'schen Base identisch befunden. Die Nitrogruppe ist demgemäss in die *o*-Stellung zur Dimethylamingruppe eingetreten.

#### Methyläthylacetylamidophenylamidin.

Das Acetylderivat des Dimethyltriamidobenzols entsteht bereits beim Zusammengeben von Base und Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung. Wenn man jedoch nach Wurster und Sendtner's Vorgang einige Zeit am Rückflusskühler kocht und zwar unter Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid (4 Th. auf 1 Th. Base), so lässt sich nach dem Verdünnen der Reductions-masse durch Kali ein Körper abscheiden, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser Blättchen bildet vom Schmp.  $238.5^\circ$ . Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, mässig in heissem Wasser, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Chloroform, Aether und Ligroin. Der Körper enthält 1 Molekül Krystallwasser, das er erst beim Trocknen bei  $110$ – $120^\circ$  abgibt. Analyse und Moleculargewichtsbestimmung ergaben die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} + \text{aq}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 65.02, — H 6.40, — N 20.69, —

Gef. » » 64.75, 65.03, » 6.44, 6.58, » 20.66, 20.69.

Wasserbestimmung: Ber. Proc.:  $\text{H}_2\text{O}$  8.14; Gef. 8.09.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig:

Ber. 203; Gef. 187.

Nach Untersuchung des bei  $226^\circ$  schmelzenden Pikrates lag eine einsäurige Base vor:

**Analyse:** Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3O + C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 47.22, H 3.70.

Gef. » » 47.49, » 3.84.

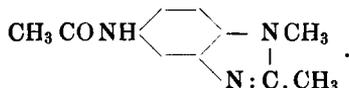
Die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethyltriamidobenzol erhaltene Reaktionsmasse roch nach Zerstörung des ersteren unverkennbar nach Methylacetat. Um dieses in einer zu seiner Identificirung ausreichenden Menge zu erhalten, wurde bei einer neuen Darstellung an den oben abwärts gebogenen Luftkühler ein Wasserkühler angesetzt. Das bei solcher Anordnung des Apparates erhaltene Destillat siedete, wie für Methylacetat ermittelt ist, bei  $57.5^{\circ}$  und gab auch bei der Analyse die gewünschten Werthe.

**Analyse:** Ber. für  $C_3H_6O_2$ .

Procente: C 48.65, H 8.11.

Gef. » » 47.83, » 8.15.

Hiernach hat das Essigsäureanhydrid aus der Dimethylamingruppe ein Methyl abgespalten und hat die Substanz — eine Reaction der *o*-Diamine — ein Amidin gebildet, das Methyläthenyl-*p*-acetylamidophenylenamidin:



In gleicher Weise wirken auf Dimethylanilin ein, wie Stadel<sup>1)</sup> gefunden, Acetyl bromid bei gewöhnlicher Temperatur und Benzoylchlorid bei  $150^{\circ}$ . Ebenso wird durch Monochlor- und Monojodessigsäure nach H. Silberstein<sup>2)</sup> eine Methylgruppe eliminirt. Dagegen giebt Benzoësäureanhydrid bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd Malachitgrün<sup>3)</sup> und Essigsäureanhydrid, wie F. Reverdin und Ch. de la Harpe<sup>4)</sup> gezeigt haben, Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Die beschriebene Einwirkung des Essigsäureanhydrids macht also auch dann eine leichte Charakterisirung der *o*-Diamine möglich, wenn die eine der beiden Amidogruppen völlig methylirt ist.

Aus der Bildung des Amidins lässt sich auch ein Schluss ziehen auf die Stellung der Gruppen im Dimethyltriamidobenzolwären, wie Wurster und Sendtner behaupten, die beiden freien Amidogruppen benachbart, so müsste zunächst bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids ein Amidin entstehen und erst nachher unter gleichzeitiger Abspaltung von Methyl als Methylacetat das Acetylproduct. Nun bildet aber, wie die Versuche bewiesen haben, sich leicht das Acetylderivat, und erst, wenn die Methylgruppe abgespalten wird, tritt die Amidinbildung zwischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1947.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2660.

<sup>3)</sup> Ann d. Chem. 206, 137.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 1006. Bull. soc. chim. [3] 7, 211.

der Methylamingruppe und der zu ihr in *o*-Stellung befindlichen Amidogruppe ein.

Aus dem oben beschriebenen Methyläthylacetylamidophenylamidin lässt sich durch Kochen mit alkoholischem Kali die Acetylgruppe nicht abspalten, leicht dagegen durch Salzsäure von 1.19 spec. Gew. Die freie Base, durch Kali abgetrennt und durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform der wässrigen Lösung entzogen, hinterbleibt beim Verdunsten desselben in weissen, im Gegensatz zu anderen aromatischen Diaminen an der Luft recht beständigen Blättern. Dieselben sind leicht löslich in Essigäther, Chloroform, Alkohol und heissem Wasser, mässig in kaltem Wasser und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und Aether. Der Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallisirten Substanz liegt bei 76°. Unter gewöhnlichem Druck ist die Base nicht unzersetzt destillirbar; Ammoniak tritt hierbei in reichlicher Menge auf. Obschon dem *p*-Amidodimethylanilin analog constituirt, giebt dieselbe nicht die Methyleneblaureaction. Das Studium der Base, die sich durch Einführung einer Amidogruppe von den Ladenburg'schen Aldehydbasen ableitet, wird fortgesetzt.

#### Einwirkung von Paraformaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

Um festzustellen, welche Rolle das Wasser der 40 pCt. Formaldehydlösung bei der Reaction mit Nitrosodimethylanilin spielt, wurde ein inniges Gemenge von 7 g Paraformaldehyd und 10 g Nitrosodimethylanilin auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction verlief gleichfalls in stürmischer Weise und in der dunkelbraun gefärbten Masse liessen sich gelbe Kryställchen erkennen. Da aber auf Wasserzusatz völlige Verharzung eintrat, wurde unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse des Azoxykörpers Alkohol zugefügt. Die nunmehr gut abgeschiedenen gelben Krystalle erwiesen sich, in üblicher Weise gereinigt, als Tetramethyldiamidoazoxybenzol. Aus der alkoholischen Lösung wurde, wenschon der beträchtlichen Harzmengen wegen schwierig, auch das andere Reactionsproduct, das Formylamidodimethylanilin isolirt, welches durch Schmelzpunkt, Verhalten zu Lösungsmitteln und sein Quecksilberdoppelsalz charakterisirt wurde. Das Wasser übt demnach nur durch die Verdünnung einen Einfluss aus, indem dadurch die Heftigkeit der Reaction gemässigt und die Schmierbildung vermindert wird.

#### Einwirkung von Acetaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

Es war zu ermitteln, ob die Aldehydgruppe allgemein der Nitrosogruppe gegenüber eine reducirende Wirkung ausübt, und daher wurde auch die Einwirkung sowohl von gewöhnlichem Acetaldehyd

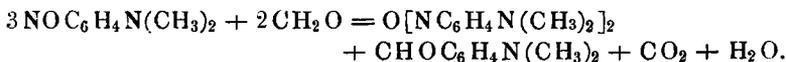
als auch von Paraldehyd auf Nitrosodimethylanilin unter den mannigfaltigsten Bedingungen studirt. Die Temperatur, das Mischungsverhältnisse, das Verdünnungsmaterial wurde abgeändert, aber im Grunde ohne wesentlichen Erfolg. Die Reaction verläuft viel träger, es tritt leichter Verschmierung ein, und wenn sich schon bedeutende Harzmengen gebildet hatten, konnte neben Aldehyd noch unverändertes Nitrosodimethylanilin nachgewiesen werden. Zwar wurde immer der Azoxykörper erhalten, zumal beim Arbeiten in alkoholischer Lösung, und dieser wurde auch durch seinen Schmelzpunkt, allgemeines Verhalten und eine Analyse charakterisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O$

Proc. C	67.60,	H	7.04
Gef. »	» 68.07,	»	7.20.

Das erwartete Acetylamidodimethylanilin war weder selbst noch mittels seiner Spaltungsproducte mit Sicherheit nachzuweisen.

Danach kommt allein dem Formaldehyd die Eigenschaft zu, die Nitrosogruppe zur Amidogruppe zu reduciren, und üben die anderen Aldehyde, die nur ein oxydirbares Wasserstoffatom enthalten, eine wässrigere Wirkung aus. Dann rührt wohl auch die Ameisensäure bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin von der Bildung des Azoxykörpers her und wären die seiner Zeit angegebenen Gleichungen in die folgende zusammenzufassen:



Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich ein wenig mehr Azoxykörper und demgemäss Ameisensäure bildet, als dieser zusammengezogenen Gleichung entspricht, musste doch stets der Rest der Base nach dem Fällen mit Kochsalz durch Alkali in Freiheit gesetzt werden.

#### Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylamin.

Für das Nitrosodimethylanilin war noch ein Körper zu substituiren, der die bei der Reaction in Betracht kommende Gruppe an Stickstoff gebunden enthielt, z. B. das Nitrosodimethylamin. Während 16 Stunden wurde Nitrosodimethylamin (10 g), 40 pCt. Formaldehydlösung (20 g) und Methylalkohol (15 g) — letzterer Zusatz diente nur zur Mischung der Substanzen — auf  $160^\circ$  erhitzt; beim Erhitzen auf  $130^\circ$  war keine Einwirkung wahrzunehmen.

Der beträchtliche, im Rohre vorhandene Druck rührte nur von Kohlensäure her; Stickstoff oder, wie bei der Reduction von Nitrosaminen mit Zinn und Salzsäure, Stickoxyd war nicht vorhanden. Dies ging aus der völligen Absorption des gasförmigen Röhreninhaltes durch Kalilauge hervor, wenn vor dem Zuschmelzen die Luft durch Kohlensäure verdrängt war. Eine Reduction der Nitrosogruppe auf Kosten des Formaldehyds hatte somit auch bei diesem Versuche statt-

gefunden. Die Allgemeinheit der Reaction war dargethan. Aber ausser unveränderter Substanz konnte aus dem flüssigen Antheile kein wohl charakterisirter Körper gewonnen werden. Auch Spaltungsproducte, wie Ammoniak, asymmetrisches Dimethylhydrazin und Ameisensäure waren durch Behandlung der Masse mit Kali oder verdünnter Schwefelsäure nicht zu isoliren.

---

**112. Martin Krüger: Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten nach der Kjeldahl'schen Methode.**

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach F. W. Dafert<sup>1)</sup> lassen sich die stickstoffhaltigen Körper hinsichtlich einer allgemeinen Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode in zwei Gruppen theilen:

1) in solche, welche ohne Vorbereitung (Reduction) nach der Methode untersucht werden können; hierzu gehören die Amine, Ammoniumverbindungen, die Pyridin- und Chinolin-Körper, die Alkaloide und Bitterstoffe, die Eiweisskörper und verwandte Substanzen.

2) in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen, wie Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Amidoazoverbindungen, Hydrazine, ferner die Verbindungen der Salpeter- und salpetrigen Säure; d. h. alle jene Verbindungen, in deren Molekül Stickstoff mit Sauerstoff oder mit einem zweiten Stickstoffatome verbunden ist.

Eine allgemeine anwendbare Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den Körpern der 2. Gruppe fehlt bisher gänzlich; und da die Vorbereitung, welcher dieselben zu unterwerfen sind, voraussichtlich nur in einer Reduction, d. h. in einer Ueberführung in die Körper der ersten Gruppe bestehen wird, so ist klar, dass vor allem eine bequeme und in allen Fällen sichere Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den zur letzteren Gruppe gehörigen Verbindungen gefunden werden muss, ehe man an eine Ermittlung des Stickstoffgehaltes von Körpern der 2. Gruppe nach der Kjeldahl'schen Methode denken kann.

Die einzige der zahlreichen, bisher veröffentlichten Modificationen der Kjeldahl'schen Methode, welche selbst bei den schwer zerstörbaren Derivaten der Pyridin- und Chinolinreihe gute Resultate liefert, ist nach den mitgetheilten Beleganalysen die von C. Arnold und

---

<sup>1)</sup> Landwirthschaftl. Versuchsstationen 34, 311.