

Liegen an der Luft nicht veränderte und sich selbst beim Kochen der alkoholischen Lösung nicht zersetzte. Durch Schwefelammonium wird es zu Wismuthtrianisyl reducirt.

Chlorgas wirkt dagegen auf eine Lösung des Wismuthtrianisyls in Chloroform weiter verändernd ein. Man erhält eine gelbliche klare Flüssigkeit, die beim Abdunsten des Chloroforms röthliche Krystalle hinterlässt, welche, auf Thonplatten gebracht, fast farblos werden. Die Analyse ergab, dass ein gechlortes Wismuthanisylchlorid, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl})_3\text{BiCl}_2$ vorlag:

Analyse: Ber. Procente:	C	35.82,	H	2.50,	Bi	29.56.	
Gef.	»	»	35.61,	»	2.84,	»	29.50.
Ber.	»	Cl	25.23.				
Gef.	»	»	25.11,	»	25.15.		

Das Chlorid schmilzt bei 133° und löst sich leicht in Chloroform und Benzol. Beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt es sich sofort unter Abspaltung von Wismuthoxychlorid.

p-Wismuthtriphenetyl, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$.

Die Verbindung wird in ähnlicher Weise wie die Anisylverbindung, jedoch bei Weitem schwieriger und mit noch geringerer Ausbeute, erhalten. Sie bildet farblose monokline Prismen, die bei 73° schmelzen und durch concentrirte Salzsäure sofort, durch verdünnte beim Erwärmen unter Abscheidung von Phenetol gespalten werden.

Analyse: Ber. Procente:	C	50.43,	H	5.64,	Bi	36.38.	
Gef.	»	»	50.19,	»	5.90,	»	36.40.

Halogenderivate dieses Bismuthins liessen sich nicht mehr erhalten.

Rostock, October 1897.

499. Joh. Pinnow und E. Koch: Ueber Amidoazimidobenzol.

[Mittheilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

Nietzki und Prinz¹⁾ haben gezeigt, dass bei Einwirkung salpetriger Säure auf Amidoazimidobenzol die Amidogruppe eines Moleküls diazotirt wird und der Diazokörper alsdann in *o*-Stellung zur Amidogruppe in ein zweites Molekül eingreift. Wenn nun, wie v. Pechmann²⁾ hervorhebt, Diazobenzol und salpetrige Säure ausserordentlich analog reagiren, so müsste in das Dimethylamidoazimidobenzol salpetrige Säure in *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe die Nitrosogruppe einführen; man könnte dann das Dimethylamidoazimido-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2958. ²⁾ Diese Berichte 25, 3175.

benzol als Combination von Dimethylanilin und Triazol ansehen und mit dem Dimethyl- β -naphtylamin vergleichen, wonach der Eingriff in α -Stellung zu erwarten war. Für das Diazimidobenzol würde hieraus eine dem Phenanthren ähnliche Constitution eher folgen, als die an das Anthracen erinnernde, von Nietzki vorgeschlagene Formel, welcher der Imidogruppe im Triazolring eine dirigirende Wirkung für den Eingriff des Diazochlorids zuschreibt.

Der Versuch hat unsere Auffassung nicht bestätigt. Salpetrige Säure und Dimethylamidomethylazimidobenzol reagiren unter Bildung eines Nitrokörpers. Die genannte Substanz ist also nicht dem Dimethyl- β -naphtylamin, sondern den *p*-substituirten, tertiären Anilinen zu vergleichen, welche salpetrige Säure in *o*-Stellung zur Dimethylamido-gruppe nitriert. Dass die Alkylierung der Imidogruppe nicht für diesen Verlauf der Reaction verantwortlich gemacht werden kann, ergibt die Farbstoffbildung aus Amidomethylazimidobenzol, wie aus dem dimethylirten Körper und Diazobenzolsulfosäure.

Ausgegangen wurde vom α -Dinitro-dimethylanilin, bezüglich dessen Darstellung¹⁾ nachgetragen werden mag, dass durch Impfen der Nitrirungsfüssigkeiten mit Dinitrodimethylanilin wesentlich leichter ein reines Product erzielt wird. Ein Versuch, die recht beträchtlichen Quantitäten Salpetersäure und Schwefelsäure für eine neue Nitrirung zu verwerthen, lieferte, was Ausbeute und Reinheit des Präparates betrifft, ein ungünstiges Resultat. Da aus der Nitrirungsmutterlauge nach dem Verdünnen und Ausäthern ein rothes Oel, wahrscheinlich *o*-Nitrodimethylanilin, in erheblicher Menge mit Soda sich abscheiden lässt, so wurde versucht, durch Verwendung stärkerer Salpetersäure auch dieses in den Dinitrokörper überzuführen. Bei Anwendung von 7 g Dimethylanilin, 70 ccm Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 3 Vol. Wasser), Auffüllen auf 100 ccm und Zugabe von 150 ccm Salpetersäure von 35 pCt. (statt von 30 pCt.) bei 6.6° begann die Reaction, als die Temperatur auf 11° gestiegen, was an dem Wechsel der Temperatur innerhalb bestimmter Zeiten erkannt wurde: Ausbeute an trockenem Rohproduct 8.05 g. Eine Verbesserung der Methode war also auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Für die Darstellung des Nitroamidomethylanilins werden 100 g Dinitromethylanilin mit 1 Liter Alkohol angerieben und nach Zugabe von $\frac{1}{2}$ Liter Ammoniak von 0.91 specifischem Gewicht wird unter öfterem Umschwenken ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die gelben Theilchen völlig verschwunden sind. Nach eintägigem Stehen wird abgesaugt, gewaschen und zur Entfernung des Isomeren und des Schwefels die Base in ihr Chlorhydrat übergeführt. Das Nitro-methylazimido-benzol ist im Laufe dieser Unter-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1053.

suchung von Zinke und Helmert¹⁾ dargestellt worden. Den Schmelzpunkt fanden wir bei sämtlichen Versuchen zu 163° (wie auch die folgenden Schmelzpunkte, uncorr.); (Zinke und Helmert 161°). Zur Darstellung wurden 30 g Nitroamidomethylanilin in verdünnter Salpetersäure (70 g Säure von 1.4 spezifischem Gewicht und ca. 1½ Liter Wasser) gelöst, durch eingeworfene Eisstücke die Lösung abgekühlt und mit 13 g Natriumnitrit versetzt. Das Nitromethylazimidobenzol wird aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist leicht löslich in heissem Benzol, Chloroform, Eisessig, Alkoholen, mässig in den kalten Solventien und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser; löst sich auch in starker Salzsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus — ein Zeichen seiner schwach basischen Natur. Ausbeute 83.3 g aus 100 g.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_4O_2$.

Procente: C 47.19, H 3.37, N 31.46.

Gef. » » 47.29, » 3.53, » 31.28.

Amido-methylazimido-benzol.

45 g Nitro-methylazimido-benzol wurden mit 80 g Zinn und 190 ccm roher Salzsäure reducirt. Beim Eindampfen der vom Zinn befreiten Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff schied sich das Chlorhydrat des Amidomethylazimidobenzols in weissen, 1—2 cm langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Aus der concentrirten, heissen Lösung desselben wurde die Base mit concentrirter Sodalösung gefällt und vor dem Absaugen die Lösung stark abgekühlt und agitirt, da die Base zur Bildung übersättigter Lösungen neigt. Durch Ausschütteln mit warmem Benzol oder Ueberführen in das schwerlösliche Sulfat können noch weitere, erhebliche Mengen aus dem Filtrat gewonnen werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4$.

Procente: C 56.76, H 5.41, N 37.83.

Gef. » » 56.50, » 5.56, » 37.72.

Das Amido-methylazimido-benzol krystallisirt (wenn mit Thierkohle gekocht wurde) in weissen, glänzenden Schuppen aus Alkohol oder Benzol vom Schmp. 180°, die sich leicht in heissem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser, mässig in den kalten Solventien, nicht in Aether und Ligroin lösen. Ausbeute 60 pCt. des Nitrokörpers.

Das Chlorhydrat — Schmp. 249° — ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem mässig löslich und kann ohne Salzsäureverlust nur aus stark angesäuertem Wasser umkrystallisirt werden.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 53, 91.

Gleich dem Amido-azimidobenzol-chlorhydrat Nietzki's giebt es bei 100° Salzsäure ab und muss zur Analyse im Exsiccator getrocknet werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4, 2HCl$.

Procente: HCl 33.03.

Gef. » » 32.88.

Das Sulfat, haarfeine Nadeln, schmilzt bei 292°.

Analyse: Ber. für $2C_7H_8N_4, H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 24.62.

Gef. » » 24.42.

Das Pikrat bildet citronengelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 237°.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4, C_8H_3N_3O_7$

Procente: C 41.38, H 2.92.

Gef. » » 41.29, » 2.92.

Acetylamido-methylazimido-benzol

wird durch 10-stündiges Kochen von 2.5 g Base und 8 g Eisessig, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus ziemlich viel Wasser gewonnen: Kurze, atlasglänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem, mässig in heissem Wasser, leichter in Alkohol; Schmp. 237°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_4O$.

Procente: N 29.50.

Gef. » » 29.67.

Benzoylamido-methylazimido-benzol

wurde aus der Base (1 g) und Benzoylchlorid (1 g) in benzolischer Lösung (250 ccm) unter Zugabe von Natriumcarbonat (1 g) dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt: Stark glänzende Blättchen vom Schmp. 228.5°, die sich sehr leicht in heissem Aceton, Alkohol, Chloroform, Essigester, schwer in den kalten Solventien, fast nicht in Benzol und Aether lösen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O$.

Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.82.

Methylazimido-phenyl-harnstoff.

1 g Chlorhydrat wird mit 1 g Kaliumcyanat in 15 ccm Wasser allmählich erhitzt und die ausgeschiedene Masse nach dem Abpressen und Waschen in ziemlich viel Alkohol gelöst, aus welchem nach längerem, gutem Abkühlen der Harnstoff in glänzenden Krystallen sich abschied: Unlöslich in Wasser und Benzol, in heissem Alkohol mässig, in kaltem schwer löslich; war bei 300° noch nicht geschmolzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_5O$.

Procente: N 36.65.

Gef. » » 36.49.

Methylazimido-carbanilid.

1 g Amido-methylazimido-benzol und 1.25 g Phenylcyanat wurden in Acetonlösung zusammengegeben; der alsbald krystallinisch ausgeschiedene Harnstoff wurde mit Aceton, dann mit Aether gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt: Prismen, die noch nicht bei 305° schmelzen, in heissen Alkoholen leicht, in kalten Alkoholen, heissem Benzol, Essigester und Wasser mässig, in Aether, Chloroform und Lignoïn nicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_5O$.

Procente: N 26.22.

Gef. » » 26.21.

Methylazimido-sulfo-carbanilid.

In alkoholischer Lösung (20 ccm) vereinigt sich Amido-methylazimido-benzol (1 g) mit Phenylsenfö (1 g) zu einem Thioharnstoff, der mit Aether gewaschen und aus Alkohol, in welchem er sich erst bei längerem Kochen löste, umkrystallisirt wurde: Schuppenförmige Krystalle vom Schmp. $227-228^\circ$, unlöslich in Aether und Wasser, schwer in kaltem Alkohol, mässig in heissem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_5S$.

Procente: N 24.73, S 11.31.

Gef. » » 24.43, » 11.21.

Methylierung des Amido-methylazimido-benzols.

20 g Amido-methylazimido-benzol-bromhydrat (Schmp. 237°) wurden mit 22 g Methylalkohol 16 Stunden auf $130-135^\circ$ erhitzt, welche Temperatur erst in 3—4 Stunden zu erreichen gesucht wurde. Der Röhreninhalt wurde eingedampft, nach dem Aufnehmen in wenig Wasser mit Ammoniak die Base gefällt, abgesaugt und das Filtrat zur Gewinnung des Restes der Base mit Alkohol eingeengt; der Körper wird aus Amylalkohol umkrystallisirt, dann in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt: Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 262° , die in kalten Alkoholen mässig, in heissen, wie in Wasser, leicht löslich, in den übrigen organischen Solventien schwer bezw. unlöslich sind. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 80 pCt. des angewandten Bromhydrats. Mit Platinchlorid wird ein Doppelsalz in derben, gelbbraunen Prismen erhalten. Scheidet man durch Bleiacetat und Alkohol das Brom als Bromblei ab, — es wird die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen —, fällt den Rest des Blei's durch Schwefelwasserstoff und dampft endlich mit Salzsäure

ein, so wird das entsprechende Chlormethylat gewonnen (es möchte sich diese Methode, Brom durch Chlor zu ersetzen, vor der Verwendung feuchten Chlorsilbers empfehlen), das mit Quecksilberchlorid ein in atlasglänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz vom Schmp. 205° bildet, welches mit Wasser dissociirt, aus Salzsäure aber, in der es heiss ziemlich leicht, kalt mässig löslich ist, umkrystallisirt werden kann.

Laut Analyse war die Amidogruppe methylirt und ein Brommethyl addirt worden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N_4Br$.

Procente: C 44.28, H 5.54, N 20.66, Br 29.52.

Gef. » » 44.70, » 3.84, » 20.90, 20.91, » 29.49.

In alkoholischer Lösung wurde ein Pikrat erhalten, das, nach dem Waschen mit Aether aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe, stark glänzende Nadeln vom Schmp. 169—170° bildete; das Bromatom war durch den Rest der Pikrinsäure ersetzt worden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N_4 \cdot C_6H_2N_3O_7$.

Procente: C 45.82, H 4.06, N 23.39.

Gef. » » 45.96, » 4.37, » 23.78.

Dimethylamido-methylazimido-benzol.

20 g Dimethylamido-methylazimido-benzol-brommethylat werden mit 40 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht 9—10 Stunden auf 180—185° im Einschlussrohr erhitzt¹⁾. Der schmierige übelriechende Rohrinhalt wurde 3—4 Mal mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand so oft mit ungenügenden Mengen Ligroïn ausgekocht, als noch krystallisirbare Producte in Lösung gingen. Durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn wurde das Methylazimidodimethylanilin in langen, dünnen, farblosen Nadeln vom Schmp. 80—81° erhalten, die oft sternförmig gruppirt sind. Dieselben sind in sämmtlichen organischen Solventien, ausgenommen kaltes Ligroïn, mit prächtig veilchenblauer Fluorescenz leicht löslich. Selbst in verschlossenen Gefässen ist der Körper nicht unbegrenzt haltbar; er färbt sich — bei Luftzutritt oft in wenigen Stunden — grün. Aus den in Ligroïn nicht oder nur schwer eingehenden, schmierigen Massen lässt sich durch Lösen in wenig Salzsäure und fractionirtes Fällen mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz gewinnen; dasselbe wird unter Verwerfung der ersten, völlig theerigen Fraction aus Methylalkohol mit wenig Salz-

¹⁾ Diese Methode, durch Erhitzen mit Ammon unter Druck aus ihren Halogenalkyladditionsproducten tertiäre Aniline, die sich durch Erhitzen mit Kali oder trockne Destillation nicht mit Vortheil gewinnen lassen, wie auch Dialkylamidophenole und tetraalkylirte aromatische Diamine darzustellen, ist an einer Reihe von Substanzen mit bestem Erfolge erprobt worden; die darauf bezügliche Mittheilung wird demnächst erscheinen. P.

säure umkrystallisirt, indem man zur Reinigung der zunächst erhaltenen Fällungen mehr Salzsäure zusetzt, als bei Behandlung der späteren Anschüsse. Aus diesem Doppelsalze wurde eine weitere erhebliche Menge Base vom Schmp. 90° isolirt. Da aber ein Vergleich der Basen wie der Doppelsalze, deren Identität unzweifelhaft darthat, so ist 90° als der richtige Schmelzpunkt anzusehen, und folgt ferner, dass das Doppelsalz geeigneter zur Reinigung der Base ist, als Fractioniren aus Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_4$.

Procente: C 61.36, H 6.82, N 31.82.

Gef. » » 61.00, » 6.57, » 31.74.

Das Quecksilberdoppelsalz, zugespitzte Prismen, schmilzt unter Gelbfärbung bei $174-175^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_4 \cdot HCl, HgCl_2$.

Procente: N 11.53, Hg 41.19.

Gef. » » 11.63, » 41.37.

Mit Zinnchlorür giebt die Base ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei $180-181^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_4, 2 C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 39.75, H 2.84.

Gef. » » 39.85, » 2.91.

Methylazimido-nitro-dimethylanilin.

1.06 g Methyl-azimido-dimethylanilin werden in 3.8 ccm off. Salzsäure und 6.2 ccm Wasser gelöst, unter starker Kühlung und häufigem Schütteln innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde mit 1.3 g Natriumnitrit (in 2.5 ccm Wasser) versetzt; nach wieder $\frac{1}{4}$ Stunde wird abgesaugt, gewaschen, abgepresst. Sollte die Masse trotz aller Vorsicht schmierig ausfallen, z. B. wenn das Methyl-azimido-dimethylanilin nicht genügend rein war, so muss zunächst in wenig Aceton gelöst und mit viel Aether gefällt werden; der Aetherrückstand wird, um geringe Mengen eines in Nadeln krystallisirenden Körpers zu entfernen, in nicht zu wenig Chloroform gelöst, mit lauwarmem Ligroin versetzt und die sofort filtrirte Lösung bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Körper schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisirt, bei 141° , ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, heissem Benzol und Alkoholen. mässig in den letzten kalten Solventien und heissem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin. Er bildet orangerothe Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. In Rücksicht auf die geringe Ausbeute — aus 5.06 g Base wurden z. B. nur 1.05 g gewonnen — wurde auch seine Löslichkeit in Wasser und verdünnter Salzsäure geprüft: 0.05 g brauchten 12.5 ccm siedendes Wasser zur Lösung, beim Erkalten schied sich der grösste Theil wieder aus, löste sich

jedoch auf Zusatz von 3 ccm off. Salzsäure. Laut Analyse war eine Nitrogruppe eingetreten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_5O_2$.

Procente: C 48.87, H 4.98, N 33.18.

Gef. » » 49.09, » 4.66, » 33.67.

Damit stimmt auch die Indifferenz der Verbindung gegen Formaldehyd überein¹⁾, wie der Umstand, dass bei Verwendung nur eines Moleküls salpetriger Säure auf ein Molekül Methyl-azimido-dimethylanilin von diesem erhebliche Mengen isolirt und durch das Quecksilberdoppelsalz charakterisirt werden konnten. Kalilauge, selbst verdünnte, spaltet Dimethylamin ab, und aus der Lösung schlägt Essigsäure einen in hellgelben Nadeln krystallisirenden Körper nieder. Hierin unterscheidet sich der Körper vom *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin und gleicht dem α -Dinitro-dimethylanilin (Schmp. 86—87°).

Die oben erwähnten, hellbraunen Krystalle geben die Liebermann'sche Nitrosoreaction, schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, bei 191°, lösen sich in starker Salzsäure und fallen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus; Natronlauge löst nicht, noch vermehrt sie die Fällung; zur Analyse reichte die Substanz (vermuthlich Methylazimido-nitro-phenylmethyl-nitrosamin) nicht aus²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1314.

²⁾ Gelegentlich einer früheren Untersuchung hatte der Eine von uns (P.) in Gemeinschaft mit E. Müller (diese Berichte 28, 155) aus Amidodiphenylpyrodiazolol durch salpetrige Säure, neben dem Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl, Nitrirung bewirkt. Da nun der eben erwähnte Körper in seinem Verhalten vielfach einem Säureamid entspricht, sollte durch Einwirkung salpetriger Säure auf aromatische alkylierte Säureanilide versucht werden, Anhaltspunkte über die Stellung der Nitrogruppe im Nitrodiphenylpyrodiazolol zu gewinnen. Doch gab Methylbenzanilid beim Nitriren n 40 pCt. Salpetersäure mit salpetriger Säure das von Hess (diese Berichte 18, 686) auf anderem Wege erhaltene Methylbenznitranilid vom Schmp. 110—111°, in welchem die Nitrogruppe in *p*-Stellung in den Anilinrest getreten ist, da 67 proc. Schwefelsäure die Verbindung in Benzoësäure und *p*-Nitromethylanilin (Schmp. 151°) spaltet. (Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$ Proc. N 10.94, gef. 11.75.) Die Stellung der Nitrogruppe hat Hess nicht angegeben. Ebenso verhält sich Methylbenzulfanilid.

Zur Nitrirung von *p*-substituirtten Phenolen scheint sich salpetrige Säure nicht in gleicher Weise zu eignen, wie zu der von Dialkylanilinen. Zwar wird *p*-Oxybenzaldehyd in *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd vom Schmp. 143.5—144.5° (ber. für $C_7H_5NO_4$ Proc. N 8.38, gef. 9.08), *p*-Nitrophenol in α -Dinitrophenol vom Schmp. 113.5—114.5° übergeführt (ber. für $C_6H_4N_2O_5$ Proc. N 15.22, gef. 15.58), aber die Ausbeuten übertreffen nicht die auf anderem Wege erhaltenen.

Zinkdoppelchlorid des Methylazimido-amido-dimethylanilins.

1.05 g Methylazimido-nitro-dimethylanilin werden mit Zinkstaub (1.4 g) und verdünnter Essigsäure (3 ccm Eisessig, 1.3 ccm Wasser) anfangs bei 50° reducirt, zum Schlusse wurde etwa eine Minute gekocht; zum Filtrate wurden 2 ccm Zinnchlorürlösung (5 g Zinnchlorür in 5 ccm Salzsäure von 12.5 pCt.) gegeben. Alsbald scheiden sich zu Warzen vereinigte Nadeln aus (1.05 g), die aus Alkohol, der mit $\frac{1}{10}$ Vol. off. Salzsäure versetzt war, umkrystallisirt wurden: 0.72 g; Schmp. 276°. Das Salz war zinnfrei, aber ein Chlorzinkdoppelsalz; doch empfiehlt sich der Zinnchlorürzusatz, um das Salz vor Oxydation zu schützen.

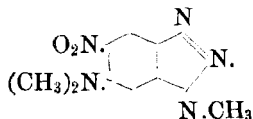
Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_5 \cdot HCl, ZnCl_2$.

Procente: C 29.71, H 3.85, N 19.26, Cl 29.29, Zn 17.88.

Gef. » » 29.98, » 4.32, » 19.27, » 28.37, » 18.07.

Mit Eisenchlorid wird die Phenazinreaction erhalten, woraus die *o*-Stellung der beiden Amidogruppen folgt. Der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung lässt sich die Base mit Essigester, nicht mit Aether entziehen. Das Quecksilberdoppelsalz zersetzt sich alsbald unter Oxydation der Base.

Hat nach diesen Versuchen salpetrige Säure die Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe eingeführt, so möchte dem Körper, in Anlehnung an die Nietzki'sche Auffassung, nachstehende Formel zukommen:



Der Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidogruppe durch Methyl hat auf das Verhalten des Körpers im Vergleich zu dem Nietzki'schen Amido-azimido-benzol keinen Einfluss. Denn sowohl das Dimethylamido-methylazimidobenzol gab mit Diazobenzolsulfosäure einen Farbstoff wie auch das Amido-methylazimido-benzol. Das Calciumsalz der letzteren Farbsäure krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}N_{12}S_2O_6Ca$.

Procente: S 9.11, Ca 5.66.

Gef. » » 8.68, » 5.29.

Trimethyl-methylazimido-phenyliumchlorid.

Die oft mangelhafte, vor allem stark variirende Ausbeute an dem oben beschriebenen Brommethylat veranlasste uns, nach Nebenproducten zu suchen, und, als diese Versuche anfangs Schwierigkeiten

boten, zu ermitteln, wie sich bei einer Monomethylierung die Verhältnisse gestalten würden.

Zunächst liess sich aus den Mutterlaugen des Brommethylates nach Ersatz des Broms durch Chlor ein Quecksilberdoppelsalz fällen, das aber nur aus concentrirter Salzsäure krystallisirte: Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, Schmp. 195°. Mit Wasser dissociirte es unter Gelbfärbung, denn während an Aether das Salz keine freie Säure abgab, konnte solche in der wässrigen Lösung mit Congo-papier nachgewiesen werden. Nach Abscheiden des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung zur Syrupconsistenz liess sich mit Ammoniak auch, unter Zuhilfenahme einer Kältemischung, kein Niederschlag erhalten, wogegen der dem bekannten Brommethylat entsprechende chlorhaltige Körper unter den gleichen Bedingungen ausfiel, wenn auch nicht so leicht wie jenes.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N_4Cl \cdot HCl, HgCl_2$.

Procente: C 22.47, H 3.00.

Gef. » » 22.46, 22.54, 22.5, » 3.12, 3.19, 3.25.

Procente: N 10.49, Cl 26.59, Hg 37.45.

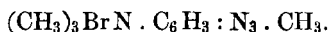
Gef. » » 10.57, » 26.39, » 37.33.

Nach Krystallform und Schmelzpunkt der Doppelsalze und Verhalten der Salze selber zu Ammoniak scheinen zwei Isomere bei der Methylierung zu entstehen, denen folgende Formeln zukommen:

I.



II.



Körper II müsste die Nichtausfüllbarkeit durch Alkali mit dem Trimethylphenyliumchlorid gemeinsam haben, was auf das in der Mutterlauge verbliebene Product zutrifft, welches als Methylazimido-trimethyl-phenyliumbromid zu bezeichnen wäre. Höchst wahrscheinlich ist dieser Körper von dem isomeren Dimethylamido-methylazimido-benzol-brommethylat nicht völlig getrennt worden.

Da bei der Schwerlöslichkeit des Amido-methylazimido-benzolbromhydrates zur Erzielung einer gleichmässigen Reaction für die Monomethylierung ein Wasserzusatz nöthig schien, wurde durch Versuche mit *p*-Toluidinchlorhydrat festgestellt, dass ein solcher die Ausbeute nicht beeinträchtigt. Es gaben 10 g *p*-Toluidinchlorhydrat mit 2.8 g Methylalkohol ohne Wasserzusatz, mit 1.4 und mit 4.2 ccm Wasser 8 Stunden auf 180° erhitzt 5.5 bezw. 4.8 bezw. 4.88 g *p*-Tolylmethylnitrosamin bei der weiteren Behandlung. Weil ferner das Bromhydrat noch leichter, als das Chlorhydrat Säure abspaltet, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wurden 5 g Salz von vorher bestimmtem Säuregehalt (38.6 pCt. HBr) mit 0.8 g Methylalkohol und 1.5 g Wasser 4½ Stunden auf 138 — 145° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in 5 ccm off. Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst, unter Kühlung mit 1.5 g Natriumnitrit versetzt

und so oft mit Aether ausgeschüttelt, als noch etwas in denselben übergang (15-mal). Der einmal aus Methylalkohol umkrystallisirte Aetherrückstand betrug nur 0.14 g. Nach dreimaligem Krystallisiren schmolz der Körper bei 150.5–151.5° unter Zersetzung, war leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, heissen Alkoholen und Benzol, mässig in den letzten kalten Solventien, Aether, heissem Wasser und Ligroin. Er bildet feine, hellgelbbraune Nadeln oder Prismen, die in starker Salzsäure, nicht in gleicher Weise in angesäuertem Wasser, löslich sind und durch Ammoniak niedergeschlagen werden, ist also schwach basischer Natur; er giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und stellt jedenfalls das erwartete Methylazimido-phenyl-methyl-nitrosamin vor.

In Anbetracht der geringen Ausbeute an Nitrosamin scheint die Methylirung mit der Addition von Brommethyl an die Methylazimido-gruppe zu beginnen, was mit den obigen Ausführungen, nach denen das Hauptproduct Dimethylamido-methylazimido-benzol-brommethylat ist, übereinstimmt.

500. Joh. Pinnow und E. Koch: Ueber Derivate des *p*-Amido-dimethylanilins.

[Aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ war angegeben, dass *p*-Formylamidodimethylanilin, mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung erhitzt, unter Abspaltung der Formylgruppe Pentamethyl- bzw. Trimethyl-Phenylendiaminjodid liefert. Versuche mit dem Acetylderivat haben nun gezeigt, dass die Acetylgruppe von Jodmethyl nicht verdrängt wird.

p-Acetylamido-dimethylanilin (10 g) wurde in benzolischer Lösung (100 g) mit Jodmethyl (8.5 g) 10 Stunden im Wasserbade in einer Selterflasche erwärmt. Das ausgeschiedene Additionsproduct krystallisirte aus Methylalkohol in kurzen, derben Prismen vom Schmp. 226°; dieselben lösen sich leicht in Wasser und heissem Methylalkohol, mässig in kaltem Methyl- und heissem Aethyl-Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}N_2OJ$.

Procente: C 41.25, H 5.32, N 8.75, J 39.70.

Gef. » » 41.09, » 5.71, » 8.67, » 40.09.

Auch in alkoholischer Lösung wird die Acetyl-Gruppe nicht abgespalten.

¹⁾ Diese Berichte 27, 603.