Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

XLVI. Wie vermeidet man die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure?

von

Joh. Pinnow.

Wer die Fälle, in welchen die Reduktion aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure in beachtenswerther Menge oder ausschliesslich zu chlorhaltigen Basen führt, zusammenstellt, findet, dass immer der Nitrogruppe eine tertiäre Amidogruppe $[N(CH_3)_2, N(CH_3)(COCH_3)]$, ein Alkoxy (OCH_3) oder ein Alkyl benachbart ist.¹⁾ Der Methylamidogruppe und der Amidogruppe kommt nicht die gleiche Wirkung zu. Stets ist der unerwünschte Reactionsverlauf mit beträchtlicher Temperaturerhöhung verbunden²⁾; bald erfordert schon die Einleitung der Reaction stärkeres Anwärmen des Gemenges, bald scheiden sich erst während derselben schwerlösliche und daher schwer

¹⁾ α -Dinitrophenylpiperidin, Lellmann, Geller, Ber. 21, 2284; 8-(ortho)-Nitro-6-methylchinolin, Nölting, Trautmann, Ber. 23, 3672 (anfangs tritt ein schwerlösliches Doppelsalz auf); o-Nitromethylindazol, Gabriel, Stelzner, Ber. 29, 306; di-m-Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan, Ber. 27, 3162; m-Nitrodimethyl-p-toluidin (P.), Ber. 30, 3119; m-Dinitrodimethyl-p-toluidin, Pinnow, Matecovisch, Ber. 31, 2518; o-Nitrodimethylanilin, Ber. 32, 1668; o-Dinitromethylacet-p-toluidid, (P.) Dies. Journ. [2] 62, 521; di-m-Dinitromethylacet-p-toluid (P.) o-Nitrophenoxylessigsäure, Thate, dies. Journ. [2] 29, 183; o-Nitranisol, Réverdin, Eckhard, Ber. 32, 2624 und E. Dipolder, Ber. 32, 3514. o-Nitrodiphenyl, Hübner, Ann. Chem. 209, 349; o-Nitrotoluol, Beilstein, Kuhlberg, Ann. Chem. 156, 81; 4-Nitroxylol, Tawildarow, Zeitschr. Chem. 1870, 419, Nitro-p-xylol, Jannasch, Ann. Chem. 176, 55. Nicht nachweisbar waren chlorhaltige Basen im Reductionsprodukte des o-Nitranilins, m-Nitromethyltoluidins, o- und p-Dinitromethyl-p-toluidins, dies. Journ. [2] 62, 517, und α -Dinitrodimethylanilins.

²⁾ Heftige Reduction des p-Nitrobrombenzols führt zu o-Chlor-p-bromanilin, Hübner, Alsberg, Ann. Chem. 156, 312; Fittig, Büchner, das. 188, 14.

angreifbare Doppelsalze aus. Aber die höhere Temperatur ist nicht der einzige Grund des Auftretens chlorhaltiger Produkte; das beweisen die genannten Abweichungen. Im Bau des Moleküls hat man den Grund zu suchen für eine beträchtliche Steigerung der Umwandlungsgeschwindigkeit der intermediär entstandenen Phenylhydroxylamine in Amidophenole bz. für die Bildung der diesen entsprechenden chlorirten Amine. Den Zusammenhang zwischen dem Entstehen chlorhaltiger Basen und höherer Reactionstemperatur bei der elektrolytischen Reduction hat W. Löb nachgewiesen.

Es ist bekannt, dass verdünnte Schwefelsäure Zink in Glasgefässen nicht oder doch schwierig, in Platingefässen leicht löst. Man erklärte den Vorgang früher mit der Bildung eines galvanischen Elementes. Caspari¹⁾ führt ihn darauf zurück, dass die sichtbare Wasserstoffentwicklung an einer Metallkathode, die einer Wasserstoffelektrode gegenübergestellt ist, eine höhere Spannung, Ueberspannung, erfordert. Diese ist am Zink grösser als am Platin. In der Combination: Zink, verdünnte Säure, Platin wird daher der vom Zink zur Verfügung gestellte Wasserstoff am Platin sich entwickeln können, ohne dass die für Zink nöthige Ueberspannung erreicht wird. Jedenfalls ist die Wasserstoffentwicklung erleichtert. Gelingt das Gleiche für die Wasserstoffentwicklung aus Zinn und Salzsäure, so kann die Reduction der Nitrokörper befördert, bei niederer Temperatur ausgeführt und der eine Grund für das Auftreten chlorhaltiger Basen beseitigt werden. Die Stelle des Platins vertritt in meiner Untersuchung Graphit. Dieser Zusatz ermöglicht in der That das Arbeiten in grösserer Verdünnung und bei niederer Temperatur. Man gewinnt durch jene den Vorthail, dass grössere Mengen der schwerlöslichen Substanz in Lösung gehen und zur Reduction bereitgestellt werden, die Flüssigkeit sich leichter durchmischen und demgemäss kühlen lässt und endlich eine plötzliche, heftige Temperatursteigerung wegen der grösseren, gleichzeitig zu erwärmenden Wassermassen hintenangehalten wird. Die Versuche wurden ausgeführt mit m-Nitrodimethyl-p-toluidin ($\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$, N.1,3,4) und Nitromethylazimidotoluol (I):

¹⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 6, 37.

m-Nitrodimethyltoluidin (20 Grm.) wird in 84 Ccm. roher Salzsäure und 140 Ccm. Wasser gelöst, eine Messerspitze Graphit und unter Rühren mit einer Turbine und Kühlen mit Wasser bei etwa 17° Anfangstemperatur Zinn (36 Grm.) in mässigen Portionen eingetragen. Durch Regeln des Turbinenganges, Zinnzusatzes und Kühlen bezw. Anheizen muss man dafür sorgen, dass möglichst nur ein langsames Ansteigen der Temperatur, jedenfalls nie durch zu reichliches Kühlen ein stärkerer Abfall erfolgt. Sonst scheidet sich, das Zinn umhüllend, Nitrodimethyltoluidinchlorhydrat-zinntetrachlorid aus, dasselbe schwerlösliche Salz, welches für gewöhnlich die Reduction beeinträchtigt. Um das Zinn von ihm zu befreien, muss man beträchtlich die Temperatur erhöhen, was zur Bildung des Chlordimethyltoluylendiamins beiträgt. Ein normal verlaufener Process gab 8,7 Grm. von 233°—237° und 0,9 Grm. von 237°—240° siedender Base. Aus den ersten 8,7 Grm. wurden beim erneuten Fractioniren 7,4 Grm. erhalten, die bei 234,5° bis 235° übergingen; eine gestörte Reduction gab 7,9 Grm. von 232°—237° übergiehender Base, aus der neues Fractioniren nur 6 Grm. von der Siede-Temp. 232,5°—234° übrig liess. Man kann natürlich auch die Turbine entbehren und gegen 2 Stunden lang schütteln. Ein solcher Versuch, während dessen gegen Ende die Temperatur auf 42° gestiegen war, lieferte aus 45 Grm. Nitrokörper 21,5 Grm. Base, von 233,5° bis 236° siedend, und 4 Grm. von 236°—239°. Nach gewöhnlichem Verfahren erhielt ich aus 60 Grm. Nitrokörper 25,4 Grm., Siede-Temp. bis 240°, 2,8 Grm. bis 250°, 2,1 Grm. bis 265° und 2,5 Grm. über 265° siedend (Ber. 30, 3120).

N-2-Dimethylbenzimidazol wird bei den eben beschriebenen Versuchen nicht in Spuren erhalten. Zu seinem Nachweise eignet sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Tartrat und Oxalat, deren Abscheidung durch Kochsalz befördert wird. Die Bildung schwerlöslicher Tartrate habe ich seither öfters an Benzimidazolen beobachtet.

Das N-2-Dimethylbenzimidazol (II)

entsteht aus dem ersten Reduktionsprodukte des Nitrodimethyltoluidins, dem Nitrosokörper, durch Wasserabspaltung oder intramolekulare Oxydation. Die Reaction erinnert an das von R. M ö h l a u ¹⁾ studirte Verhalten des Nitrosodimethylanilins gegen Salzsäure, die Bildung des Nitroindazols ²⁾ aus Nitrotoluidindiazochlorid (CH_3 , NO_2 , N, 1.4.2) und des Methylanilins aus o-Dimethylamidodiazobenzol ³⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserabspaltung steigt stärker als die der fortschreitenden Reduction mit der Temperatur. Die Temperatur, bei welcher die Wasserabspaltung beginnt, liegt zwischen 42° und 50° . Während im obigen Versuch mit bis 42° steigender Reductionstemperatur auch aus dem im Destillirkolben verbliebenen Tropfen ich kein schwerlösliches Tartrat erhielt, gaben 20,4 Grm. Nitrodimethyltoluidin, bei 50° — 55° reducirt (39 Grm. Zinn, 97 Ccm. rohe Salzsäure, 200 Ccm. Wasser, Graphit), 8 Grm. bis 237° , 3,2 Grm. bis 245° siedend, 1 Grm. Destillationsrückstand; aus diesem und dem Theile der zweiten Fraction, welcher bei neuem Destilliren unter 237° nicht übergegangen war, resultirten 1,05 Grm. Tartrat, entsprechend 0,44 Grm. = 3,3% Gesamtbase.

Nitrodimethyltoluidinchlorhydratzinntetrachlorid löst sich nicht in Alkohol, Aceton, Eisessig in einer für die Erleichterung der Reduction in Frage kommenden Menge, sondern nur in heissem Wasser unter Salzsäureabspaltung; beim Trocknen zersetzt es sich ein wenig; es verwittert im Exsiccator, schmilzt bei 230° — 231° (unc.) unter Schwärzen und Aufschäumen.

¹⁾ Ber. 19, 2010.

²⁾ O. N. Witt, E. Nölting, E. Grandmougin, Ber. 23, 3636.

³⁾ Bamberger, Tschirner, Ber. 32, 1904.

356 Pinnow: Reduction arom. Nitrokörper zu chlorfr. Basen.

1,1097 Grm. Substanz verloren 0,0419 Grm. Wasser.

Berechnet für		Gefunden:
$4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2, 4\text{HCl}, 2\text{SnCl}_4 + 3\text{aq:}$		
aq	3,75	3,78 %.

0,2319 Grm. Trockensubstanz gaben 16,7 Ccm. N bei $26,4^\circ$ und 756,5 Mm. B.

0,1877 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0438 Grm. SnO_2 .

0,2967 Grm. Trockensubstanz gaben 0,3540 Grm. AgCl .

Berechnet für		Gefunden:
$2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2, 2\text{HCl}, \text{SnCl}_4:$		
N	8,08	8,04 %
Sn	17,03	18,36 „
Cl	30,74	29,52 „.

Das Chlorhydrat entsteht nach der Gleichung:

N-2-Dimethylbenzimidazoltartrat

bildet feine zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. $187,3^\circ$ bis 188° (unc.).

0,2108 Grm. Substanz verloren 0,0224 Grm. Wasser.

Berechnet für		Gefunden:
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{aq:}$		
aq.	10,84	10,63 %.

0,1880 Grm. Trockensubstanz gaben 15,95 Ccm. N bei 27° und 755,5 Mm. B.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6:$		Gefunden:
N	9,46	9,43 %.

Um das lästige Beaufsichtigen der Reaction, das Fällen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen und Verjagen der Salzsäure zu vermeiden, wurde nach dem Vorgange von W. Löb¹⁾ die Reduction in kurzgeschlossener Kette versucht. 20 Grm. Nitrodimethyltoluidin, gelöst in 140 Ccm. Salzsäure von 8,6% wurden in eine Thonzelle und 180 Ccm. Salzsäure von 16% in den äusseren Becher gegeben. Kohleplatte und Zinn-cylinder wurden durch einen starken Kupferbügel verbunden. Die Temperatur, anfangs 17° be- tragend, stieg nicht nennenswerth. Die Klemmenspannung

¹⁾ Ber. 29, 1391.

betrug 0,6 Volt und sank schnell auf 0,3 Volt; die Stromstärke fiel von 1,5 Ampère bald auf 1 Ampère, auf welcher Höhe sie sich längere Zeit bewegte. Nach 32 Stunden war sie auf 0,05 Ampère gesunken. Das Verfahren hat sich nicht bewährt. Niemals ist die Reduction auch nur annähernd vollständig. Chlorhaltige Base liess sich selbst bei 12° nicht völlig ausschliessen. Stets bildeten sich namhafte Mengen Dimethylbenzimidazol, durchschnittlich 30% des Reductionsproduktes. Sein reichliches Auftreten alleine durch Verminderung der Reductionsgeschwindigkeit zu erklären, geht nach den Ergebnissen der Reduction mit Zinn, Salzsäure und Graphit nicht an. Ein grosser Uebelstand ist die Absorption durch Kohleplatte und Thonzelle. Aus Letzterer wird Thonerde gelöst, deren Abscheidung beim nachherigen Freimachen der Base mit Soda sich freilich durch Weinsäure verhindern lässt. Nach der zweiten oder dritten Operation ist die Thonzelle von dem oben beschriebenen Doppelsalze zum Theil verstopft, wodurch die Reaction noch mehr verlangsamt und unvollständig gemacht wird. Man erkennt die Verstopfung und kann sie beseitigen, wenn man die Thonzelle, mit verdünnter Salzsäure gefüllt, in ein leeres Gefäss setzt. Daher ging auch Zinn nur in Spuren in den inneren, Base (im Durchschnitt 0,2 Grm.) in den äusseren Raum.

Zur Verarbeitung wird der Inhalt der Thonzelle unter Aether mit Soda bis zur starken Trübung versetzt, diese mit 2—3 Grm. Weinsäure fortgenommen und der Flüssigkeit durch mehrfaches Ausäthern das unveränderte Nitrodimethyltoluidin entzogen. Sättigt man jetzt mit Kochsalz, so fällt fast alles Dimethylbenzimidazol als Tartrat aus, das mit Kochsalzlösung, Wasser und Aether gewaschen wird. Die nunmehr mit Soda gefällten Basen werden fractionirt und das zwischen 240° und 260° Siedende nach Beilstein auf Chlor geprüft. Die Ausbeute überstieg nie 6 Grm. Diamin; etwa ebenso viel Nitrokörper wurde wiedererhalten.

Vor äusserer Stromzuführung ist noch mehr zu warnen. Als Kathode diente der Zinncylinder, der mit 72 Qcm., als Anode eine Kohleplatte, die mit 37 Qcm. zur Wirkung kam. In den Becher wurden 20 Grm. Nitrodimethyltoluidin, gelöst in 59 Ccm. Salzsäure von 1,16 sp. Gew. und 200 Ccm. Wasser,

in die Thonzelle 4 Ccm. conc. Schwefelsäure und 60 Ccm. Wasser gegeben. Die Stromstärke betrug 2,6 Ampère und fiel bald auf 2,4, sich längere Zeit auf dieser Höhe haltend; die Spannung war gleich 3,7 Volt. Obschon der Apparat zusammengesetzt und Thonzelle nebst Kohleplatte mit verdünnter Säure getränkt war, bevor die Lösungen eingefüllt wurden, schied sich das Doppelsalz, zum Theil fest an der Zelle haftend, aus und konnte nur durch Aufrühren zur Reaction gebracht werden.

II.

Weitaus schwieriger ist die Darstellung des Amidomethylazimidotoluols. Ohne Turbine und genaue Regelung der Temperatur ist keine nennenswerthe Ausbeute an diesem zu gewinnen. Ich ging aus vom α -Dinitromethyl-p-toluidin.

Zu dessen Darstellung das Dinitrodimethyltoluidin durch Chromsäure in Eisessig zu oxydiren, empfiehlt sich nicht. Was am m-Nitrodimethyltoluidin beobachtet wurde¹⁾, wiederholte sich hier: Die Ausbeute fällt um so geringer aus, auf je längere Zeit man das Eintragen der Chromsäure ausdehnt. Als Nebenprodukte werden erhalten Dinitrotoluidin (in Folge zu weit gehender Oxydation), Dinitrotylmethylnitrosamin und -nitramin, die Begleiter des rohen Dinitromethyltoluidins. Das Dinitromethyltoluidin wird von ihnen getrennt durch Krystillation aus Essigäther; beim wiederholten Umkrystallisiren des Rückstandes der Mutterlauge aus Alkohol erhält man das Dinitrotoluidin vom Schmelzp. 167,5° bis 168,5° (unc).

0,1158 Grm. Subst. gaben 22,1 Ccm. N bei 20,6° und 750,9 Mm. B.

Berechnet für $C_7H_7O_4N_3$:		Gefunden:
N	21,32	21.48 %.

Dampft man dessen Mutterlaugen ein, löst in nicht zu wenig heissem Essigäther, kühlt schnell mit Wasser von 25° bis 30°, saugt ab und erhitzt von Neuem zum Sieden, so schlägt das vierfache Volumen siedenden Ligroins Nitramin und Nitrosamin nieder. Erhält man diese mit Anilinchlorhydrat in alko-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 62, 514.

holischer, mit wenig Salzsäure versetzter Lösung 14 Stunden lang im Sieden, so spaltet das Nitrosamin die Nitrosogruppe ab¹⁾ und die neue Trennung mit Essigäther-Ligroin giebt reines Nitramin vom Schmelzp. 138°. Bisweilen ist dem Dinitrodimethyltoluidin nur Nitrosamin vom Schmelzpunkt 125° beigemischt.

0,2045 Grm. Subst. gaben 0,3010 Grm. CO₂ und 0,0641 Grm. H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₈ N ₄ O ₆ :	Gefunden:
C	40,0	40,14 %
H	3,33	3,53 „.

Auch p- und o-Dinitromethyl-p-toluidin und Trinitromethyltoluidin werden von Chromsäure in Eisessig selbst bei mittlerer Temperatur (50° bis 70°) zu den primären Aminen oxydirt. Nur die günstigen Krystallisationsverhältnisse der Monomethylprodukte sind die Ursache, dass diese leicht in reinem Zustande und ausschliesslich isolirt werden.

Gute Ausbeuten bietet dagegen folgendes Verfahren. Unter Wasserkühlung und Schütteln wird langsam Dimethyl-p-toluidin in Salpetersäure von 55% eingetragen, der einige Kryställchen Natriumnitrit beigemischt sind. Die salpetrige Säure leitet die Reaction ein und, da sie durch Reduktion der Salpetersäure, welche ein Methyl verbrennt, stets neu gebildet wird, hält sie dieselbe in flottem Gange, ohne sie je stürmisch werden zu lassen. Das Gemenge von Dinitrotolylmethylnitramin und -nitrosamin wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und durch Kochen mit Phenol und Schwefelsäure in amyloalkoholischer Lösung Dinitromethyltoluidin abgeschieden, das nur mit Alkohol gewaschen zu werden braucht, bis dieser gelb gefärbt abläuft, um den von Gattermann angegebenen Schmelzpunkt 129°—130° zu besitzen. 100 Grm. Dimethyltoluidin geben nach dem ersten Verfahren 71,3, 73,6, 67,1 Grm. einmal umkrystallisiertes Dinitromethyltoluidin, welches dem nach dem zweiten gewonnenen an Reinheit nachsteht; diese Methode giebt durchschnittlich 128 Grm. reine Waare.

Dinitromethyltoluidin (63,5 Grm.) wird mit Alkohol (630 Ccm.) angerieben und nach Zugabe von Ammoniak von 0,91 sp. Gew. (150 Ccm.) mit Schwefelwasserstoff reducirt. Es ist fortwährend

¹⁾ Ber. 30, 839.

360 Pinnow: Reduction arom. Nitrokörper zu chlorfr. Basen.

zu schütteln, damit alles Dinitromethyltoluidin in Lösung geht, bevor Nitromethyltoluylendiamin sich ausscheidet und das Einleitungsrohr verstopft. Das Rohprodukt wird in dem Zwanzigfachen an Salzsäure von 5,5^o/₀, von welcher ein Theil zum Anreiben dient, heiss gelöst und mit Ammoniak aus dem Filtrat die Base gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man dunkelblaurothe, grünglänzende, rechteckige Tafeln neben kurzen Säulen vom Schmelzp. 131,5^o—132,5^o, die sich sehr leicht in heissem Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol und Essigäther, leicht in den ersten drei kalten Solventien und heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol, Benzol, Essigäther und heissem Aether, schwer in kaltem Aether und Ligroin lösen. Ausbeute 42,15 Grm.

0,2169 Grm. Subst. gaben 0,4226 Grm. CO₂ und 0,1209 Grm. H₂O.
0,2209 Grm. Subst. gaben 46,8 Ccm. N bei 24^o und 738,2 Mm. B.

Berechnet für C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₃ :		Gefunden:
C	53,04	53,14 %
H	6,08	6,20 „
N	23,20	23,78 „.

Zur Darstellung des Nitromethylazimidotoluols werden 20 Grm. Diamin in einem heissen Gemisch von 467 Ccm. Wasser und 36 Ccm. Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. gelöst und nach schnellem Abkühlen auf 20^o—22^o 8,8 Grm. Natriumnitrit in nicht zu schnellem Tempo zugegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Essigäther (1 Grm. aus 12 Ccm.) umkrystallisirt: Feine, hellbraune Nadeln vom Schmelzp. 174,5^o—175,5^o (unc.), die sich sehr leicht in heissem Eisessig und Chloroform, leicht in diesen kalten Solventien, heissem Aceton, Benzol und Essigäther, mässig in diesen kalten Lösungsmitteln und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer in heissem Wasser lösen. Ausbeute 12,2 Grm.

0,2468 Grm. Subst. gaben 0,4527 Grm. CO₂ und 0,0976 Grm. H₂O.
0,2062 Grm. Subst. gaben 52,85 Ccm. N bei 20,5^o und 760 Mm. B.

Berechnet für C ₈ H ₈ N ₄ O ₂ :		Gefunden:
C	50,00	50,03 %
H	4,17	4,39 „
N	29,17	29,24 „.

Die Reduction des Nitromethylazimidotoluols mit Zinn und Salzsäure, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, gab nur geringe Mengen Chlorhydrat einer chlorhaltigen Base. Die Hauptmasse findet sich, da das Salz in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist (etwa 1 : 400), im Zinnsulfür. Das Methylazimidochlortoluidin schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 189°—190° (unc.), löst sich sehr leicht in heissem Eisessig und Aceton, leicht in den kalten Solventien, heissem Alkohol und Essigäther, im Uebrigen schwer oder nicht. Chlor wurde nach Beilstein erkannt.

0,0840 Grm. Subst. gaben 0,1520 Grm. CO₂ und 0,0405 Grm. H₂O.
0,1890 Grm. Subst. gaben 48,4 Ccm. N bei 20,5° und 749 Mm. B.

	Berechnet für C ₈ H ₈ ClN ₄ :	Gefunden:
C	48,61	49,35 %
H	4,61	5,36 „
N	28,49	28,78 „

Benzylidenmethylazimido-m-toluidin.

Man reducirt Nitromethylazimidotoluol (6 Grm.) mit Zinkstaub in dem fünfzehnfachen Gemische aus gleichen Raumtheilen Alkohol, Eisessig und Wasser, kocht nach Zugabe von 15 Ccm. Wasser, filtrirt heiss und setzt zum Filtrat 4 Ccm. Benzaldehyd in 6 Ccm. Alkohol. Nach Zugabe von weiteren 40 Ccm. Wasser und längerem Stehen wird abgesaugt, gewaschen, aus Alkohol unter Verwerfung der am schwersten löslichen Theile, dann aus Aceton umkrystallisirt: Feine zu Drusen vereinigte gelbgrüne Prismen vom Schmelzp. 151,5° bis 152,5° (unc.), die sich leicht in Toluol, Chloroform und heissem Aceton, mässig in kaltem Aceton und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol lösen.

0,2039 Grm. Subst. gaben 0,5337 Grm. CO₂ und 0,1017 Grm. H₂O.
0,2092 Grm. Subst. gaben 41,2 Ccm. N bei 21,4° und 761,5 Mm. B.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ N ₄ :	Gefunden:
C	72,0	71,39 %
H	5,6	5,54 „
N	22,4	22,94 „

Amidomethylazimidotoluol.

Kocht man die Benzylidenverbindung mit Salzsäure, so entsteht neben Methylazimidotoluidin eine in fast allen Sol-

362 Pinnow: Reduction arom. Nitrokörper zu chlorfr. Basen.

ventien sehr schwer lösliche Base, welche bei 278° noch nicht schmilzt, vielleicht ein Triphenylmethanderivat, entstanden analog den Produkten des D. R. P. 106497. Ich habe daher die Benzylidenverbindung (5,15 Grm.) mit 6,5 Ccm. Salzsäure und 8 Ccm. Wasser übergossen und mit Aether mehrfach den Salzbrei ausgeschüttelt; dann wurde bis zur Lösung erwärmt, schnell gekühlt und die noch lauwarme, flüssige Masse mit Aether durchgeschüttelt. Das Chlorhydrat wird aus Wasser, darauf aus Alkohol, stets unter Beigabe einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Es ist grau gefärbt und wird beim Erhitzen unter gehindertem Luftzutritt intensiv gelb, indem es nur Wasser abgiebt, wie nachstehende Analysen zeigen. Anfangs rechnete ich mit einem Salzsäureverlust, da die Krystallwasser haltenden Salze gefärbt, die wasserfreien weiss zu sein pflegen.

0,2584 Grm. exsiccatorrockne Substanz verloren bei 100° — 105° 0,0210 Grm. Wasser.

0,2389 Grm. exsiccatorrockne Substanz gaben 0,1592 Grm. AgCl.

Ber. für $C_8H_{10}N_4$, HCl + aq.:		Gefunden:
aq.	8,31	8,13 %
HCl	16,86	16,90 „.

0,2358 Grm. bei 100° — 105° getrocknete Substanz gaben 0,1740 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4$, HCl:		Gefunden:
HCl	18,39	18,77 %.

Die Base wird mit Acetat gefällt, aus verdünnter Essigsäure, dann aus Benzol umkrystallisirt: Feine, weisse Nadeln vom Schmelzp. $133,5^{\circ}$, die sich spielend in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in heissem Wasser und Benzol, kaltem Chloroform und Essigäther, mässig in kaltem Wasser, Benzol und heissem Aether lösen. Aus wässriger Lösung werden sie ausgesalzen.

0,1897 Grm. Subst. gaben 0,4129 Grm. CO_2 und 0,1088 Grm. H_2O .
0,1479 Grm. Subst. gaben 42,2 Ccm. N bei $11,2^{\circ}$ und 757,4 Mm. B.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4$:		Gefunden:
C	59,26	59,36 %
H	6,17	6,37 „
N	34,57	33,9 „.

Als Nitromethylazimidotoluol (23,4 Grm.) mit Zinn (43 Grm.) und Salzsäure (93,5 Ccm. von 1,16 sp. Gew. und 130 Ccm. Wasser) nebst Graphit reducirt wurde, war die Temperatur trotz starken Turbinenganges schliesslich auf 46° zu steigern. Es hatten sich bedeutende Mengen chlorhaltiger Base gebildet, von welchen das Amidoazimidotoluol nicht zu befreien ist, da es von jener mit in Lösung gehalten wird. Mit Diazobenzolchlorid wird ein Farbstoff gewonnen, dessen Chlorhydrat aus Eisessig in prächtigen, rosafarbenen, grünglänzenden Nadeln krystallisirt. Die hieraus mit Soda abgeschiedene Base bildet orangefarbene Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 202° (unc.). Natriumacetat zerlegt das Chlorhydrat nicht. Orangefarben löst sich das Benzolazoamidomethylazimidotoluol auch in conc. Schwefelsäure, welche Lösung durch Verdünnen mit Wasser, in dünner Schicht beim Anhauchen, prächtig rosenroth sich färbt. Anilin spaltet beim Kochen Ammoniak ab.

0,0645 Grm. Subst. gaben 0,1470 Grm. CO_2 und 0,0333 Grm. H_2O .

0,0532 Grm. Subst. gaben 14,3 Ccm. N bei $15,5^{\circ}$ und 744,5 Mm. B.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8$:	Gefunden:
C	63,16	62,15 %
H	5,26	5,73 „
N	31,58	30,86 „.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.