

548 Vaubel: Zur Kenntn. des Dehydrothiotoluidins etc.

nahezu schwarz gefärbte, glänzende Krystallausscheidung erhalten.

Es seien für diese Verbindung hier nur noch die folgenden analytischen Bestimmungen angeführt.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4 \cdot 3HCl$ :	Gefunden:
N	19,75	19,96 %
Cl	37,56	37,21 „.

Die weiteren, ebenso interessanten wie wichtigen Fragen nach basischeren Salzen dieser event. vierwerthigen Base, nach der Zusammensetzung ihres Chloroplatinats, nach den Additionsprodukten mit Halogenalkylen, nach ihrer Diazotirbarkeit u. s. w. bilden schon seit einiger Zeit den Gegenstand unseres Studiums und sollen in einer folgenden Abhandlung näher discutirt werden.

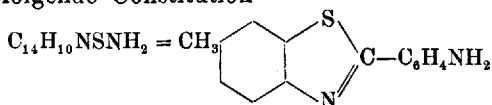
Freiburg i. B., im Juni 1896.

## Zur Kenntniss des Dehydrothiotoluidins und der Primulinbase;

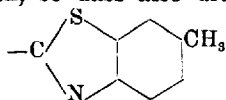
von  
W. Vaubel.

Durch meine Untersuchungen über das Verhalten von Benzolderivaten gegen nascirendes Brom bin ich auch dazu geführt worden, das Dehydrothiotoluidin und das Primulin in dieser Beziehung zu bearbeiten.

Das Dehydrothiotoluidin, dem nach den Untersuchungen von P. Jacobson<sup>1)</sup>, Gattermann<sup>2)</sup>, Pfizinger und Gattermann<sup>3)</sup> folgende Constitution



zukommt, vermag in Folge der Anwesenheit der Amidogruppe und zweier unbesetzten o-Stellungen zwei Atome Brom aufzunehmen. Thatsächlich entsprach auch das Dehydrothiotoluidin diesen Voraussetzungen, so dass also die Gruppe



<sup>1)</sup> Ber. 22, 330.

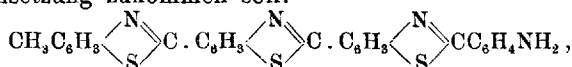
<sup>2)</sup> Das. S. 424.

<sup>3)</sup> Das. S. 1067 u. 1372.

keine hindernde Wirkung auf die Bromaufnahme auszuüben scheint.

Zum Zwecke der Bromirung wurde 1 Grm. der bei  $192^{\circ}$  schmelzenden Base in Eisessig und Salzsäure gelöst und so viel einer aus bromsaurem Kali und Bromkali bestehenden wässrigen Lösung zugefügt, bis sich bleibende Endreaction zeigte. Die Bromaufnahme erfolgte langsam; das Bromid schied sich als orangefarbener Niederschlag aus. Anscheinend lag in dieser Substanz ein salzsaures, bezw. essigsaures Salz vor, denn auf Zusatz von Sodalösung zu der Verbindung änderte sich die Farbe in Gelbbraun. Da aus 1 Grm. Dehydrothiotoluidin 1,7 Grm. der Bromverbindung erhalten wurden, war thatsächlich ein Dibromid entstanden, dessen Schmelzp. bei  $184^{\circ}$  (uncorr.) lag.

Da nach Gattermann<sup>1)</sup> der Primulinbase folgende Zusammensetzung zukommen soll:



so war anzunehmen, dass ebenfalls Brom aufgenommen würde, und man dadurch vielleicht einen sicheren Anhaltspunkt über die Constitution dieses Körpers gewinnen möchte. Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt, indem das Primulin gar nicht oder nur äusserst langsam mit dem nascirenden Brom reagirte, so dass kein brauchbares Resultat erhalten werden konnte. Anscheinend wirkt hier die lange Kette der in p-Stellung zum  $\text{NH}_2$  sich befindenden Gruppe hindernd auf die Bromirung ein.

## Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

### VII.

1. Ueber die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  bei der Reduction verschiedener Nitro- und Dinitrobenzolcarbonsäuren.

Während die drei Nitrobenzoësäuren bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die entsprechenden Amidobenzoësäuren

<sup>1)</sup> A. a. O.