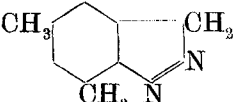


Ueber
die Reduction des *o*-Nitro-*m*₁*m*-Dimethylphenyl-
nitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens);

von

Eug. Bamberger und M. Weiler.

Gelegentlich einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über Indazole wünschten wir ein bicyclisches System

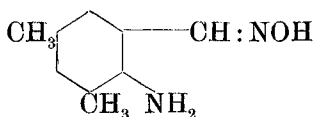
von der Formel  kennen zu lernen. Ver-

suche, diese Substanz durch Reduction des *o*-Nitro-*m*₁*m*-Dimethylphenylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens)¹⁾ zu erhalten:



waren erfolglos²⁾, führten aber zu Reductionsproducten, welche der Beschreibung nicht unwerth sind und den Gegenstand der nachfolgenden Zeilen bilden.

Natriumamalgam verwandelt den genannten Nitrokörper bei Verwendung von 95 procent. Alkohol als Lösungsmittel in eine schön krystallisirende, schwach saure und zugleich schwach basische Substanz von der Formel $C_9H_{12}N_2O$, welche sich bei näherer Untersuchung als Homologes des Orthoamidobenzaldoxims von der Structur



erwies. Der Reductionsprozess verlief also im Sinne der Zeichen:



¹⁾ Konowalow, Ber. 29, 2202.

²⁾ Ein Derivat derselben haben wir auf indirecte Weise erhalten, s. später.

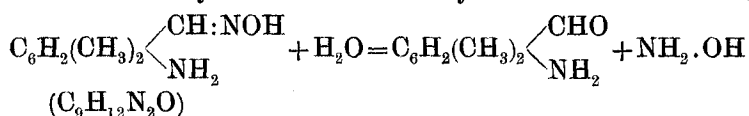
und stellt sich demnach dem Uebergang des Isophenylnitromethans in Benzaldoxim zur Seite.¹⁾

Dass der von uns erhaltene Körper²⁾ von der Formel $C_9H_{12}N_2O$ in der That ein dimethylirtes Orthoamidobenzaldoxim ist, konnte auf analytischem und synthetischem Wege bewiesen werden:

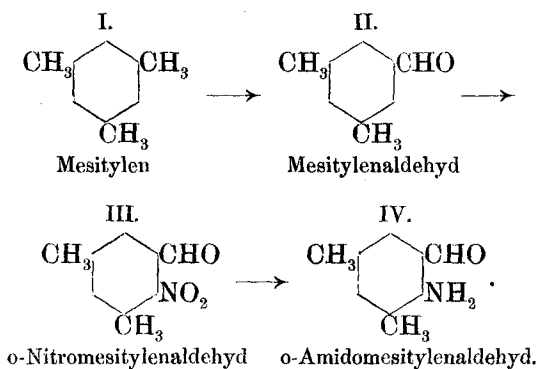
analytisch — denn er liess sich durch Säuren (und zwar anscheinend quantitativ) in Hydroxylamin und Dimethylorthoamidobenzaldehyd zerlegen.

synthetisch — denn er entstand durch Oximierung des letztgenannten Körpers.

Dass die durch die spaltende Wirkung der Säuren neben Hydroxylamin aus der Substanz „ $C_9H_{12}N_2O$ “ erzeugte Base wirklich Dimethylorthoamidobenzaldehyd ist:



bewiesen wir nicht nur durch directen Vergleich mit dem Orthoamidobenzaldehyd, welcher vollständige Uebereinstimmung in den wesentlichen Charakterzügen beider Substanzen ergab (Näheres im experimentellen Theil), sondern auch durch eine eindeutig verlaufende Synthese, deren einzelne Phasen ohne Weiteres aus nachfolgender Formelreihe ersichtlich sind:



¹⁾ Hantzsch, Ber. 29, 2252.

²⁾ Benutzt man statt 95 procent. (käuflichen) absoluten Alkohol, so entstehen 2 andere, alkaliunlösliche Basen, von welchen der „Anhang I“ handelt.

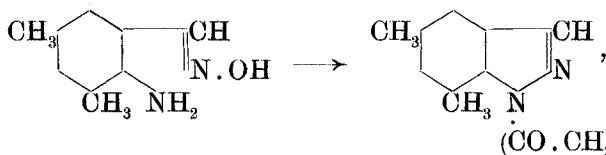
Das Endprodukt dieser Reactionsserie, deren experimentelle Einzelheiten im „Anhang II“ dieser Abhandlung niedergelegt sind, erwies sich identisch mit dem aus dem Körper $C_9H_{12}N_2O$ neben Hydroxylamin erhaltenen Spaltungsprodukt.

Dass in dem unter III angeführten Aldehyd die Nitrogruppe die Orthostellung zum Aldehydcomplex einnimmt, ergibt sich aus seiner Ueberführbarkeit in Tetramethylindigo.

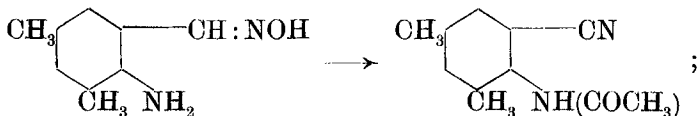
Einmal im Besitz des Dimethylorthoamidobenzaldoxims, haben wir die Gelegenheit benützt, dasselbe durch eine Reihe von Versuchen eingehender zu charakterisiren.

Nach Schotten-Baumann's Methode benzoylirt, liefert es das zu erwartende Dibenzoat $C_9H_2(CH_3)_2$ $\begin{matrix} \text{CH:NO(COC}_6\text{H}_5) \\ \text{NH(COC}_6\text{H}_5) \end{matrix}$.

Unter der Einwirkung „Beckmann'scher Mischung“ (Eisessig, Acetanhydrid, Salzsäure) verwandelt es sich in Dimethylacetisindazol



welches im Grossen und Ganzen die von Auwers¹⁾ als charakteristisch für Acetisindazole angegebenen Eigenschaften zeigte.²⁾ Essigsäureanhydrid allein wirkt anders, indem es einen mit dem genannten Isindazolderivat isomeren Körper erzeugt, welchen wir auf Grund seiner Entstehungsart und seiner Eigenschaften als Nitril der Orthoacetamidomesitylensäure ansprechen:



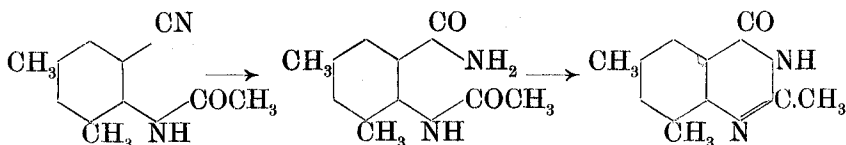
¹⁾ Ber. 24, 2370 u. 29, 1255.

²⁾ Vergleichshalber haben wir auch aus dem (später zu beschrei-

benden) Dimethylindazol das Acetylprodukt $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N(COCH}_3\text{)} \end{array}$

dargestellt, welches, wie zu erwarten, ganz andere Eigenschaften wie das im Text genannte Isindazolderivat zeigte.

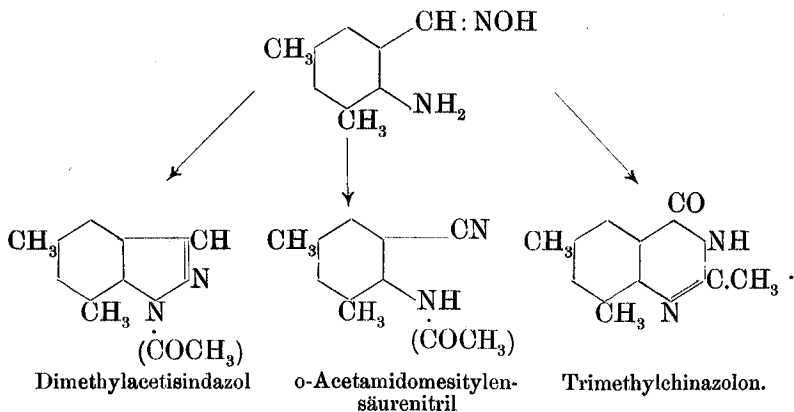
denn — obwohl an sich in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich — wird er doch beim Erwärmen allmählich von denselben aufgenommen, indem er sich — vermuthlich unter vorübergehender Bildung von Orthoacetamidomesitylensäureamid — zu Trimethylchinazolon isomerisirt:



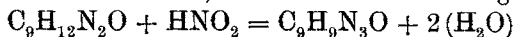
welche Substanz alle charakteristischen Eigenschaften ihrer schon bekannten Homologen aufwies.

Derartige Uebergänge orthocyanirter Acetanilide in Chinazolonsysteme sind bereits früher von Weddige¹⁾ beobachtet worden.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass man das Dimethylorthoamidobenzaldoxim, je nach Wahl der Versuchsbedingungen, in 3 Isomere von der Formel $C_{11}H_{12}N_2O$ umwandeln kann:



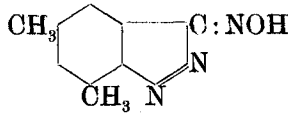
Zum Schluss sei auf das eigenthümliche Verhalten des Dimethylorthoamidobenzaldoxims gegenüber salpetriger Säure hingewiesen. Der Process, im Sinne der Gleichung



verlaufend, führt zu einem schön krystallisirenden, sowohl in

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 124 u. 36, 143.

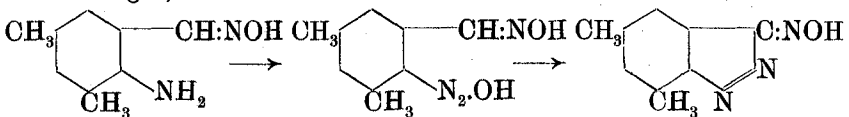
Alkalien wie in Mineralsäuren (bei genügendem Ueberschuss) löslichen, gelb gefärbten Körper, in welchem wir ein bicyclisches System von der Formel



annehmen zu dürfen glauben. Wir nennen dasselbe vorläufig Oxim des Dimethylindiazons, indem wir die hypothetische

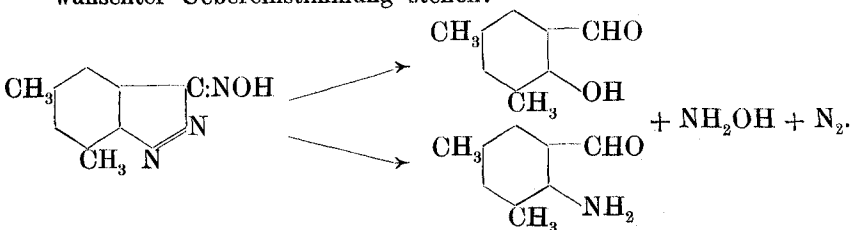
Stammsubstanz als „Indiazon“ bezeichnen.

Aus den Angaben des experimentellen Theils ist zu ersehen, dass dieses gelbe Oxim ($C_9H_9N_3O$), welches in keiner Beziehung den Charakter einer Diazo- oder Isodiazoverbindung erkennen lässt, das Umwandlungsproduct eines zunächst entstehenden, auffallend unbeständigen Diazoniumsalzes ist — Beziehungen, welche in den Formeln



ungezwungen zum Ausdruck kommen.

Was uns veranlasst, in dem gelben Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim das Oxim eines „Indiazons“ zu vermuthen, ist übrigens nicht nur die Art seiner Entstehung, nicht nur seine gelbe Farbe und seine Löslichkeit in Alkalien und Säuren, sondern vor allem sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure; dieselbe zerlegt es hydrolytisch in Hydroxylamin, Dimethylsalicylaldehyd und Dimethylorthoamidobenzaldehyd — Spaltungsproducte, die mit der Annahme eines Indiazonoxims in erwünschter Uebereinstimmung stehen:



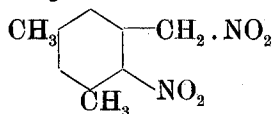
Dass aus einem Diazoniumsalz — die Annahme intermediärer Bildung eines solchen $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \\ \text{N}_2 \cdot \text{X} \end{array} \right)$ ist ja im-

plicitate in obigen Formeln enthalten — beim Verkochen mit Säuren nicht nur Phenole, sondern auch Aminbasen entstehen, ist eine keineswegs vereinzelte Beobachtung.¹⁾ Speciell beim diazotirten o-Amidobenzaldehyd haben wir uns durch besondere Versuche von dieser Thatsache überzeugt.

Obwohl Entstehungsweise und Verhalten des gelben Körpers $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ der „Indiazonoxim“-Hypothese durchaus günstig ist, behalten wir uns vor, die Zulässigkeit derselben durch weitere Versuche darzuthun.²⁾

Experimenteller Theil.

Darstellung des o-Nitro-m,m-Dimethylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens),



Durch 55 Minuten langes Kochen von 100 Grm. Mesitylen, 100 Grm. gelber, rauchender Salpetersäure und 500 Grm. Eisessig³⁾ wurde ein Gemisch von Mesitylensäure, p-Nitromesitylensäure, sym. Dimethylphenylnitromethan, arom. Nitromesitylen und höher nitrirten Mesitylenen⁴⁾ dargestellt; all diese Körper scheiden sich grösstenteils beim Eingiessen der Reactionslösung in Wasser in Form eines mit Krystallen durchsetzten Oeles ab; der geringe, in Lösung verbleibende Rest kann leicht mit Aether extrahirt werden, nachdem die Hauptmenge der Säure durch Natron unter Kühlung abgestumpft ist. Man entfernt

¹⁾ Vergl. z. B. die Diazoniumsalze des Tribrom- und des p-Nitroanilins.

²⁾ Das Oxim des Orthoamidobenzaldehyds verhält sich analog gegen salpetrige Säure. Ich untersuche diesen Gegenstand zur Zeit mit Herrn Demuth. B.

³⁾ Schultz, Ber. 17, 477.

⁴⁾ Konowalow, Ber. 29, 2201.

zunächst die Carbonsäuren mittels Pottaschelösung (1:7) und unterwirft das zurückbleibende Oel mehrtägiger, wiederholt erneuerter Behandlung mit Kalilauge (15 procent.) in der Schüttelmaschine; Kohlensäure scheidet dann, Stunden bis Tage lang fractionirt in die alkalische Flüssigkeit bei 0° eingeleitet, das aliphatische Nitromesitylen theils hell und vollständig krystallinisch (Fraction II), theils braun und halbflüchtig (Fraction I und III) ab. Diese unreineren Parteen lassen sich durch abermalige Behandlung mit Alkali, stufenweises Ausfällen mit Kohlendioxyd etc. und schliesslich eventuelle Dampfdestillation¹⁾ in reine Form bringen.

Die nichtsauren Produkte wurden durch systematisches Fractioniren und jedesmalige Abkühlung der bei 240°—255° übergehenden (das aromatische Nitromesitylen enthaltenden) Theile im Eis-Kochsalz-Gemisch in Mesitylen, arom. Nitromesitylen und höher nitrirte Produkte zerlegt.

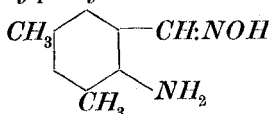
Nach dieser Methode sind aus 86 Grm. Mesitylen — 14 Grm. waren unverändert geblieben — erhalten worden:

aromat. Nitromesitylen . . .	22 Grm.	}	rein
aliphat. Nitromesitylen . . .	25 „		
Mesitylensäure	20,8 „		

Das aliphatische Nitromesitylen lieferte, als 25 Grm. nach den Angaben Konowalow's bei -10° bis -5° in 85 Ccm. Salpetersäure²⁾ (Vol.-Gew. 1,47 bei 15°) eingetragen wurden, in sehr befriedigender Ausbeute das o-Nitro-m-m-Dimethylphenylnitromethan $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2 \cdot CH_2NO_2$, welches nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol die vom Entdecker angegebenen Eigenschaften zeigte.

Reduction des o-Nitro-m-m-Dimethylphenylnitromethans.

m-m-Dimethyl-o-Amidobenzaldehyd,



15 Grm. des Nitrokörpers wurden in 230 Ccm. Alkohol von 95°/o gelöst, auf -10° abgekühlt (wobei sich die Substanz

¹⁾ Bei dieser zersetzt sich ein Theil der Verbindung.

²⁾ Nicht „rauchender“.

theilweise wieder abschied), mit 200 Grm. 4 procent. Natriumamalgam in Form bohngrosser Stücke auf einmal versetzt und mit der Hand ununterbrochen in einem Eis-Kochsalzbrei geschüttelt. Die sofort auftretende Dunkelfärbung schlug bereits nach einigen Minuten in Hellgelb um unter gleichzeitiger Absonderung eines dicken Magmas; da hierdurch das Schütteln sehr erschwert wurde, fügte man nochmals 75 Ccm. absoluten Alkohol hinzu. Nach weiterem 10 Minuten langem Agitiren in der Kältemischung war das Amalgam anscheinend völlig verbraucht; die Temperatur stieg bereits zu Beginn der Reaction auf $+25^{\circ}$ bis 30° , auf welcher Höhe sie dauernd erhalten wurde. Gasentwicklung war ebensowenig wie Ammoniakbildung zu constatiren. Nachdem eine Probe der hellgelben Flüssigkeit noch Anwesenheit unveränderten Nitrokörpers ergeben hatte, wurde nach Hinzufügung weiterer 190 Grm. Amalgam das Schütteln theils innerhalb, theils ausserhalb des Kältebades (Temp. andauernd 15° — 20°) fortgesetzt, bis sich das Amalgam völlig (nach etwa 15 Minuten) verflüssigt hatte. Die Anfangs heftigen Reactionserscheinungen waren gegen das Ende der Operation nur noch schwach. Nach völliger Entfärbung der Flüssigkeit wurde noch 2 Stunden lang auf der Maschine ohne Kühlvorrichtung weitergeschüttelt.

Der vom Quecksilber abgegossene Brei wurde nun in $\frac{3}{4}$ Lit. eiskaltem Wasser völlig klar gelöst und so lange mit Kohlendioxyd behandelt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Das Verhalten des Quecksilbers gegen Säuren lehrte, dass es frei war von Natrium, folglich waren auf 1 Theil Nitrokörper 33 Theile Amalgam verbraucht, während sich für die Reduction zum Dimethylamidobenzaldoxim 25 Theile berechnen.

Die erhaltene Fällung betrug, nachdem sie in verdünnter Salzsäure gelöst, von Harzspuren filtrirt und mit Ammoniak wieder ausgeschieden war, 4 Grm. und stellte fast reines Dimethylamidobenzaldoxim dar.

Aus dem Filtrat schied sich nach theilweisem Verdunsten des Ammoniaks ein weisser, aus heissem Wasser umkrystallisirbarer (auch aus den Mutterlaugen) erhältlicher Niederschlag ab, dessen alkalisch reagirende Lösung auf Zusatz von Essigsäure eine ölige Fällung gab. Ob jener krystallinische Nieder-

schlag das Ammonsalz einer Säure darstellt (?), wurde nicht untersucht.

Symm. Dimethylorthoamidobenzaldoxim krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpt. 170° — 171° , welche sich in Alkohol oder Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich leicht, in siedendem Wasser mässig, in kaltem schwer lösen; verdünnte Aetzlaugen und verdünnte Mineralsäuren nehmen sie spielend, nicht aber Ammoniak, Soda oder Essigsäure auf; die alkalische Lösung giebt auch bei reichlichem Ueberschuss an Natron die Base grossentheils bei einmaligem Durchschütteln an Aether ab. Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer löslich, sodass es aus 5 procent. Salzsäure leicht abscheidbar ist. — Analyse der Base:

1. 0,1460 Grm. gaben 0,3516 Grm. CO_2 und 0,0981 Grm. H_2O .
2. 0,1777 Grm. gaben 0,4294 Grm. CO_2 und 0,1174 Grm. H_2O .
3. 0,1083 Grm. gaben bei 15° und 733 Mm. 16,4 Ccm. $\text{N}^1)$

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$		$\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH:NOH} \end{matrix}$:	Gefunden:		
				1.	2.	3.
C	65,85			65,68	65,90 %	—
H	7,32			7,47	7,34 „	—
N	17,07			—	—	17,14 %.

Weder Silbernitrat noch Sublimat bewirkt in der wässrigen Lösung des Oxims eine Ausscheidung; Chlorkalk veranlasst eine minimale, durch Essigsäure sich nicht verändernde Gelbfärbung, Fehling's Reagens beim Kochen eine schmutzig olivgrüne Fällung.

Die salzsaure Lösung²⁾ der Base scheidet mit m-Nitrobenzaldehyd ein aus Alkohol in schwefelgelben, bei 179° — 180° schmelzenden Nadelchen krystallisirendes Condensationsprodukt ab; auf Zusatz von Formaldehyd färbt sie sich tief eigelb, um bei nachherigem Hinzufügen von Natronlauge zu Citronengelb abzulassen.

Interessant ist die Wirkungsweise des Natriumnitrits; giebt man dasselbe zur salzsauren Lösung des Amidooxims, so fällt — scheinbar sofort — ein krystallinischer, gelber Nieder-

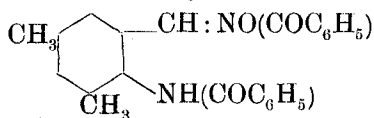
¹⁾ Das Stickstoffvolumen wurde stets über 25 procent. Kalilauge abgelesen. Die Barometerangaben sind immer corrigirt.

²⁾ Mit eben hinreichender Menge verdünnter Säure hergestellt.

schlag aus, welcher unten als Dimethylindiazonoxim genauer beschrieben wird. Durch Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen liess sich nachweisen, dass dieser Körper ein secundäres Reactionsprodukt ist, welches sich mit rapider Geschwindigkeit aus dem zunächst entstehenden Diazoniumsalz des dimethylirten Orthoamidobenzaldoxims bildet. Der Nachweis wird zweckmässig auf folgendem, übrigens auch nicht unter allen Umständen sicher zum Ziel führenden Wege erbracht: man stellt in eine mit verdünnter, alkalischer α -Naphthollösung beschickte Porzellanschale ein Reagenzrohr, in welchem sich die salzsaure Lösung des Amidooxims befindet; durchstösst man den Boden dieses Rohres mit einem an seinem Ende mit Nitritlösung befeuchteten Glasstab, so macht sich das im ersten Moment entstehende Diazoniumsalz durch eine sehr intensive, aber blitzschnell wieder verschwindende Röthung¹⁾ bemerkbar.

Orthoamidobenzaldoxim verhält sich analog gegenüber salpetriger Säure, nur ist das gelbe (noch in Untersuchung befindliche) Condensationsprodukt in diesem Falle amorph und sehr zur Verharzung geneigt.

Dibenzoyl-m-m-Dimethyl-o-Amidobenzaldoxim,



0,55 Grm. Dimethylamidobenzaldoxim werden mit 20 Ccm. 5 procent. Kalilauge und 0,95 Grm. portionsweise hinzugesetztem Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Geruchs von letzterem und dann nochmals mit 6 Ccm. 10 procent. Kalis und 0,4 Grm. Chlorid geschüttelt. Der weisse, körnige Niederschlag (Schmelzp. 113° — 143°) verwandelte sich bei mehrmaliger Krystallisation aus Benzol-Petroläther und aus Alkohol in concentrisch gruppirte, bei 142° — $142,5^{\circ}$ schmelzende, in Säuren und Alkalien unlösliche Nadeln, während andere, in

¹⁾ Dies schnelle Verschwinden der Azofärbungen ist sehr merkwürdig; auch die dunkelrothe Farbe, die beim Zusatz alkalischen α -Naphthols zur Diazolösung des gewöhnlichen o-Amidobenzaldoxims entsteht, verblasst nach einigen Minuten zu hellem Rothbraun.

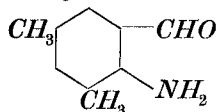
beträchtlicher Menge miterzeugte Substanzen in den Mutterlaugen verblieben.

Analyse:

- 0,1295 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,3519 Grm. CO₂ und 0,0653 Grm. H₂O.
- 0,1347 Grm. gaben bei 14° und 774 Mm. (corr.) 8,7 Ccm. N.

Berechnet für C ₆ H ₂ (CH ₃) ₂		$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH:NOCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.COC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$	Gefunden:
			1. 2.
C	74,20		74,11 % —
H	5,38		5,60 „ —
N	7,53		— 7,79 %.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Dimethylorthoamidobenzaldoxim. Dimethylorthoamidobenzaldehyd,



Durch eine Lösung von 1 Grm. Aldoxim in 45 Ccm. Wasser und 0,73 Grm. concentrirter Schwefelsäure (1 Mol. = 0,64 Grm.) wurde ein Dampfstrom geleitet, bis das Destillat etwa 700 Ccm. betrug; anfangs gingen gelbe Oeltröpfchen, später eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit über; der Geruch derselben erinnerte unverkennbar an den des Orthoamidobenzaldehyds. Der Destillationsrückstand enthielt ausser (0,12 Grm.) durch Soda ausfällbarem, unverändertem Dimethylamidobenzaldoxim reichliche Mengen Hydroxylamin, an seinen bekannten Eigenschaften leicht erkennbar.

Das Destillat erstarrte, als es unter beständigem Reiben der Oeltröpfchen bis zur Eisabscheidung gekühlt wurde, zu einer gelben Krystallmasse vom Schmelzp. 48°—50°, welche 0,5 Grm. betrug und fast chemisch reinen Dimethylamidobenzaldehyd darstellt; dem Filtrat liessen sich durch Ausäthern noch geringe Mengen desselben Körpers neben etwas unverändertem Oxim¹⁾ entziehen; letzteres kann bei seiner Schwerlöslichkeit in Petroläther leicht abgetrennt werden. Für den Wiederholungsfall dürfte sich die Anwendung einer grösseren

¹⁾ Auch Orthoamidobenzaldoxim ist, wovon wir uns überzeugten, mit Dampf (sehr langsam) flüchtig.

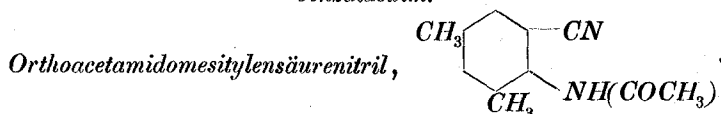
2 Naphtolen oder mit Resorcin erzielbaren, intensiv rothen Kuppelungsfarben verblassen beim Umschwenken äusserst rasch zu schwachem Gelb oder Orange. Aehnlich verhält sich Orthoamidobenzaldehyd, nur dass die Azofärbungen sich bei diesem etwas länger erhalten.¹⁾

Fehling's Reagens wird auch beim Kochen nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische, mit etwas Aetzkali versetzte Silbersolution unter Spiegelbildung. Sublimat bringt weder in der wässrigen, noch in der salzsauren Lösung eine Fällung hervor.

Beim Erwärmen mit Acetaldehyd und verdünnter Lauge entsteht eine Base (jedenfalls Dimethylchinolin) von intensivem, an Chinolin erinnerndem Geruch.

Hydroxylamin erzeugt das oben beschriebene Oxim vom Schmelzp. 170,5°—171°, Phenylhydrazin in Eisessiglösung ruft eine Ausscheidung hervor, welche aus erkaltendem Alkohol in weissen, bei 142°—143° schmelzenden Nadelchen krystallisirt und — nach ihrer Unlöslichkeit in Mineralsäuren zu urtheilen — nicht das normale Hydrazon zu sein scheint. Der Eine von uns (Weiler) ist mit ihrer Untersuchung beschäftigt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethylorthoamidobenzaldoxim.



1,2 Grm. dimethylirtes Amidobenzaldoxim und 3,5 Grm. Essigsäureanhydrid wurden Anfangs schwach erwärmt und dann noch etwa 6 Minuten lang im Sieden erhalten. Die beim Erkalten ausgeschiedene Masse, durch dreimaliges Einkochen mit je 10 Ccm. absolutem Alkohol, zum Schluss durch kurzes Erhitzen auf siedendem Wasserbad in flacher Schale vom Lösungsmittel befreit, wurde in wenig warmem Alkohol auf-

¹⁾ Noch unbeständiger sind die Kuppelungsfarben, die mit der Lösung des diazotirten Dimethylamidobenzaldoxims erhalten werden. Die Ursache dieser Entfärbungen untersuchte der Eine von uns (Weiler) mit Herrn Kobylinsky.

genommen und nach Filtration geringer Mengen eines grünlich blauen Niederschlags durch Abkühlung zur Krystallisation gebracht. Die so erhaltenen, noch schwach grünlich gefärbten Nadeln waren nach einmaligem Umlösen aus 80 Ccm. Benzol rein weiss und schmolzen constant bei 196,5°—197,5°. Ausbeute 0,6 Grm., zu welchen durch Verarbeitung der Mutterlauge noch weitere 0,12 Grm. hinzukamen.

1. 0,1689 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,4340 Grm. CO₂ und 0,0993 Grm. H₂O.

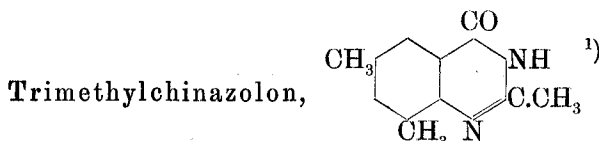
2. 0,1405 Grm. gaben bei 12,5° und 774 Mm. (corr.) 17,4 Ccm. N.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₉ H ₂ (CH ₃) ₂ (CN)NH.COCH ₃ :	1.	2.
C	70,21	70,08 %	—
H	6,38	6,53	—
N	14,89	—	15,02 %.

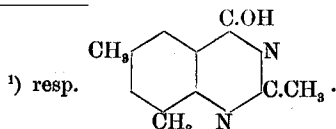
Aus den allerletzten Mutterlauen liessen sich 0,3 Grm. eines anderen, gegen 150° schmelzenden Reactionsprodukts isoliren, welches nicht untersucht wurde. Uebrigens war auch sogenannter Acetamidgeruch wahrnehmbar.

Orthoacetamidomesitylensäurenitril ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser, heissem Benzol und Aether schwer, in kaltem Benzol sehr schwer löslich. Es reagirt weder mit Silbernitrat, noch mit Sublimat, noch mit Phenylhydrazin in merkbarer Weise.

Obwohl in verdünnter Salzsäure und in Kalilauge unlöslich, wird es doch von diesen Solventien nach kurzem Kochen vollständig aufgenommen, indem es durch solche Behandlungsweise — unter gleichzeitiger Anhydrisirung — zu



verseift wird. Dasselbe kann aus der mineral-sauren Lösung durch Soda, aus der ätzalkalischen durch Kohlensäure abgeschieden werden.



Zum Zweck seiner Darstellung werden 0,4 Grm. Acetamidomesitylensäurenitril mit 10 Ccm. 10 procent. Kalilauge unter häufigem Umschütteln $1\frac{3}{4}$ Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das durch Kohlendioxyd in weissen Flocken ausgefällte Chinazon krystallisirte aus erkaltendem Alkohol in feinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpt. $271,5^{\circ}$ — $272,5^{\circ}$. Bildung von Nebenprodukten war nicht zu beobachten.

1. 0,1652 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,4235 Grm. CO_2 und 0,1014 Grm. H_2O .

2. 0,0944 Grm. gaben bei 13° und 766,5 Mm. (corr.) 11,95 Ccm. N.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$:	1.	2.
C	70,21	69,92 %	—
H	6,38	6,82 „	—
N	14,89	—	15,18 %.

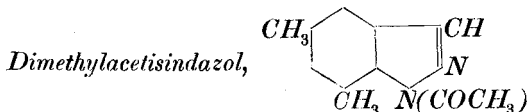
Trimethylchinazon, beim Erhitzen in prächtigen Nadeln sublimirend, ist in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol etwas schwer und in kaltem Wasser nur wenig löslich. Verdünnte Salzsäure oder Aetzlauge nehmen es bereits in der Kälte spielend auf; das Chlorhydrat scheidet sich bei Anwendung 5 procent. Säure in krystallisirter Form aus, um auf Wasserzusatz in Lösung zu gehen. Verdünnte Essigsäure oder Soda lösen nicht.

Das Chloroplatinat fällt als schwerer, gelber Niederschlag, welcher beim Kochen in Lösung geht, um beim Abkühlen in Form orangegelber, kurzer Prismen auszukrystallisiren, die bei 345° zwar schwarz geworden, aber noch nicht geschmolzen sind.

Bichromat scheidet aus der salzsauren Lösung des Chinazolons gelbe, krystallinische Flocken ab, welche beim Sieden in Lösung gehen und in der Kälte in gelben Nadelchen wieder erscheinen.

Die Eigenschaften des Trimethylchinazolons, auf welches weder Phenylhydrazin noch Hydroxylamin — in der üblichen Weise zur Reaction gebracht — sichtbar einwirken, entsprechen genau dem Charakter der von Weddige¹⁾ beschriebenen Chinazolone.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 124 und 36, 143.

Einwirkung Beckmann'scher Mischung auf Dimethylorthoamidobenzaldoxim.

Eine ohne Erwärmen hergestellte Lösung von 0,45 Grm. Aldoxim in 1,5 Grm. Acetanhydrid und 6 Grm. Eisessig wurde bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt und im verschlossenen Gefäss 4 Tage lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Der gelbliche Rohrinhalt, durch ganz kurzes Verweilen auf heissem Wasserbad von der Hauptmenge des gelösten Salzsäuregases befreit und im Vacuumexsiccator bei 15°—20° über Natron vollständig entsäuert, wurde, nachdem er trocken und zur Hauptsache krystallinisch geworden, mit etwas Wasser verrieben, unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure kalt in Lösung gebracht und mit concentrirter Sodalösung vorsichtig ausgefällt. Der zunächst ölige, aber sehr rasch zu einer (etwas klebrigen) gelben Masse erstarrende Niederschlag wog, einmal mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, 0,4 Grm. Schmelzp. 146,5°—155,5°. Dem Filtrat liessen sich weitere, sehr geringe Mengen durch Benzol entziehen.

Durch Krystallisation aus diesem Solvens, das in der Hitze leicht, in der Kälte mässig löst, liess sich das Reactionsprodukt in die Form schwach gelblicher¹⁾ Nadelchen vom constanten Schmelzp. 166,5°—168° bringen. In kaltem Alkohol ist es spielend leicht, in Wasser mässig löslich.

0,1003 Grm. — vacuumconstant — gaben bei 11° und 778 Mm. (corr.) 12,4 Ccm. N

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O:	Gefunden:
N	14,89	15,16 %.

Die wässrige Lösung, welche beim Erwärmen einen schwachen (nicht recht sicher wahrnehmbaren) süsslichen Geruch²⁾ zeigt, schmeckt ebenso wie diejenige des Iz-Methylacetisindazols, welches Herr Prof. Auwers uns für Vergleichszwecke freundlichst übersandte, intensiv bitter. Sublimat erzeugt

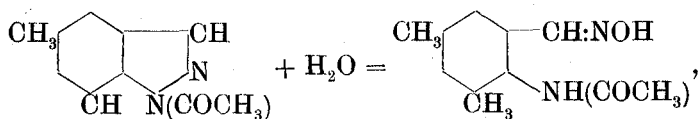
¹⁾ An sich ist der Körper jedenfalls gänzlich farblos.

²⁾ Vergl. besonders Auwers, Ber. 29, 1264—1266.

in derselben, wenn sie hinreichend concentrirt ist, einen dicken, schwach gelblichen, körnigen, in der Hitze sich lösenden Niederschlag; Silbernitrat eine schwache, weisse, beim Erwärmen sich schwärzende Fällung.

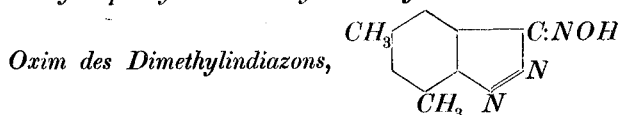
Kalte, verdünnte Salzsäure nimmt Dimethylaceticindazol sofort auf, um es auf Zusatz verdünnter Kalilauge wieder abzuscheiden. Erwärmt man die Base mit letzterer einige Zeit, so färbt sie sich zunächst rothorange, und geht allmählich vollständig in Lösung. Auf Zusatz von Essigsäure fällt nun eine neue, bei etwa 191,5^o—192,5^o schmelzende, in Wasser schwer lösliche Substanz aus, welche aus verdünntem Alkohol bei längerem Reiben in mikroskopischen Kryställchen herauskommt. Ihre concentrirte, wässrige, ganz geschmacklose Lösung wird durch Sublimat nicht gefällt. Verdünnte Kalilauge nimmt sie leicht auf und scheidet sie auf Salzsäurezusatz wieder ab.

Ob diese alkalilösliche und säureunlösliche Substanz, was nicht unwahrscheinlich ist, das acetylrte Dimethyl-o-amidobenzaldoxim repräsentirt¹⁾, entstanden im Sinne der Gleichung:



konnte wegen Substanzmangel leider nicht festgestellt werden.²⁾

Einwirkung salpetriger Säure auf Dimethylorthoamidobenzaldoxim.



1,22 Grm. Oxim, gelöst in 16 Ccm. 2½ procent. Salzsäure (1,5 Mol.), werden bis zur bleibenden Bläuung von Jodkaliumstärkepapier unter Abkühlung diazotirt, wozu annähernd 0,62 Grm. Natriumnitrit (1 Mol.) erforderlich war. Der sofort ausfallende, dicke, gelbe Niederschlag — von gleichem

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit sei beiläufig erwähnt, dass zur Ausführung sämtlicher in dieser Abhandlung beschriebener Versuche nur 8,5 Grm. Dimethylamidobenzaldoxim zur Verfügung standen.

Gewicht wie das für den Versuch benützte Oxim — wurde nach gründlichem Auswaschen mit Wasser aus heissem Benzol umkrystallisirt, welches ihn beim Erkalten in feinen, concentrisch oder fächerförmig angeordneten, citronengelben Nadeln vom constanten Schmelz- und Zersetzungsp.¹⁾ 181,5⁰—182,5⁰ absetzte. Aus Alkohol, worin er schon in der Kälte leicht löslich ist, erschien er in ähnlichen Formen. Da die Mutterlaugen nur das nämliche Produkt lieferten, ist dasselbe quantitativ entstanden.

1. 0,1591 Grm. — vacuumconstant — gaben 0,3591 Grm. CO₂ und 0,0763 Grm. H₂O.

2. 0,1208 Grm. gaben bei 13⁰ und 771 Mm. (corr.) 24,2 Ccm. N

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₉ H ₉ N ₃ O:	1.	2.
C	61,71	61,56	—
H	5,14	5,33	—
N	24,00	—	24,15 %.

Das Dimethylindiazonoxim zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht²⁾ und giebt weder mit Sublimat noch mit Silbernitrat Fällung von Doppelsalzen. Eisessigsäures α -Naphtylamin bringt erst beim Erhitzen intensive Röthung hervor; alkalisches α -Naphtol und essigsäures β -Naphtol zeigen keine Farbenscheinungen.³⁾

Frisch gefällt, löst es sich sowohl in verdünnter Lauge (mit tiefgelber Farbe) wie in verdünnter Schwefelsäure bereits in der Kälte auf, wenn die Solventien in hinreichendem Ueberschuss vorhanden sind; aus diesen Lösungen wird es durch Essigsäure, bezw. Ammoniak wieder abgeschieden. Beim Kochen bewirken sowohl Mineralsäuren, wie Aetzlaugen⁴⁾ vollständige Zersetzung. Erstere verwandeln das Oxim in ein Gemisch von Hydroxylamin, Dimethyl-o-amidobenzaldehyd und Dimethylsalicylaldehyd.

¹⁾ Bei langsamem Erhitzen liegen Schmelz- und Zersetzungspunkt niedriger.

²⁾ Wir erwogen anfangs die Möglichkeit, dass es ein Nitrosamin ist.

³⁾ Vergl. Chem.-Zeit. 1897, 651.

⁴⁾ Ueber die sehr eigenthümliche Wirkungsweise der letzteren, deren Studium noch nicht beendet ist, werde ich später Mittheilung machen.

Zerlegung des Dimethylindiazonoxims durch Säuren.

Dimethyl-o-amidobenzaldehyd, $C_6H_2(CH_3)_2 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CH}_2 \end{cases}$ und

Dimethylsalicylaldehyd, $C_6H_2(CH_3)_2 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{cases}$.

0,75 Grm. Oxim wurden mit 50 Ccm. Wasser einige Zeit unter Rückfluss gekocht und dann im Dampfstrom destillirt, wobei reichliche Mengen eines fast farblosen Oeles übergingen. Da der hinreichend concentrirte Kolbenrückstand indess noch unverändertes Ausgangsmaterial in gelben Krystallen abschied, wurde die Destillation nach Hinzufügung von 10 Ccm. verdünnter Schwefelsäure fortgesetzt.

Der von etwas Harz durch Filtration befreite Dampfrückstand enthielt reichliche Mengen Hydroxylamin, dessen Anwesenheit in üblicher Weise mit Fehling's Lösung, Sublimat und Alkali etc. leicht zu constatiren war. Das Destillat bestand aus der Emulsion eines in Wasser etwas löslichen, gelblichen Oeles, das wir anfangs für eine einheitliche Substanz hielten und daher in einer Weise verarbeiteten, welche nicht gerade zweckmässig ist und im Wiederholungsfalle sicherlich vereinfacht werden könnte. Wir verfahren in folgender Weise

Alle dampffüchtigen Produkte wurden durch Erwärmen mit Kalilauge und Hydroxylamin in ihre Oxime verwandelt und diese durch die eben nöthige Menge Essigsäure als weisser, direct bei $163,5^{\circ}$ — $165,5^{\circ}$ zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzender Niederschlag ausgefällt. Während zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol wirkungslos war, erhöhte sich der Schmelzpunkt bei Anwendung von Benzol-Petroläther auf $170,5^{\circ}$ — 171° , um bei dieser Temperatur constant zu bleiben. Die so erhaltenen weissen, seidenglänzenden Nadeln erwiesen sich in jeder Beziehung mit dem Oxim des Dimethyl-o-amidobenzaldehyds identisch.

Analyse:

0,1162 Grm. gaben 0,2819 Grm. CO_2 und 0,0845 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2 \begin{cases} \text{CH:NOH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$:	Gefunden:
C	65,85		66,16 %
H	7,32		8,08 „

In dem ursprünglichen Dampfdestillat ist damit die Gegenwart vom Dimethyl-o-amidobenzaldehyd einwandfrei festgestellt; von seinem Oxim konnten insgesamt 0,35 Grm. isolirt werden.

Der Inhalt der Mutterlaugen desselben wurde mit denjenigen Substanzen vereinigt, welche durch Aetherextraction des Filtrats vom Roh-Oxim (s. oben) gewinnbar waren, mit verdünnter Kalilauge schwach erwärmt, wieder abgekühlt und in überschüssige doppelt normale Salzsäure¹⁾ gegossen, wobei ein Niederschlag ausfiel, der — ein Mal aus wässrigem Alkohol und zwei Mal aus Benzol-Petroläther krystallisirt — die Form langer (ganz schwach röthlich gefärbter) Nadeln vom constanten Schmelzp. 138,5°—139,5° annahm. Die mit nur minimalen Substanzmengen ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

0,0480 Grm. — vacuumconstant — lieferten bei 12° und 747,5 Mm. corr.) 3,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2$ $\begin{matrix} \text{CH:NOH} \\ \text{OH} \end{matrix}$:	Gefunden:
N	8,48	9,30 %.

Dass in diesem alkalilöslichen und säureunlöslichen Körper thatsächlich das Oxim des Dimethylsalicylaldehyds vorlag, ergibt sich — wie uns scheint, mit Sicherheit — aus der Verarbeitung sämmtlicher, noch verbleibender Mutterlaugenprodukte. Dieselben lieferten, mit verdünnter Schwefelsäure (1:30) destillirt, ein helles, leichtflüchtiges, in heissem Wasser lösliches Oel, welches in Kalilauge aufgenommen und, nachdem eine nichtsaure Beimengung (s. unten) durch Aetherextraction entfernt war, mit Säure wieder ausgeschieden wurde. Bei etwa 15° erstarrte es zu weissen Nadeln. Es löste sich in kochendem Wasser auf, roch ähnlich wie Salicylaldehyd, wurde von verdünnter Kalilauge sofort mit tiefgelber Farbe aufgenommen — kurz zeigte im Wesentlichen die bekannten Eigenschaften des Salicylaldehyds. Hydroxylamin entfärbte die alkalische Lösung; beim Ansäuern fiel ein weisses Oxim vom Schmelzpunkt 138,5°—139,5° aus, identisch mit demjenigen, dessen Stickstoffbestimmung oben mitgetheilt ist.

¹⁾ In der salzsauren Lösung fanden sich weitere, durch Soda fällbare Mengen Dimethylamidobenzaldoxim.

Die erwähnte „nichtsaurer Beimengung“ (s. oben) hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers als farbloses, in kochendem Wasser lösliches, in verdünnter Salzsäure und Kalilauge unlösliches Oel, welches bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein aus Benzol-Petroläther in weissen Nadeln vom Schmelzpt. 99° – $100,5^{\circ}$ krystallisirendes Oxim ergab. Die Natur desselben musste leider wegen Substanzmangel (wir konnten nicht einmal bis zur Schmelzpunktconstanz umkrystallisiren) unaufgeklärt bleiben.

A n h a n g I.

Weitere Reductionsprodukte des o-Nitro-m-m-Dimethylphenylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens), welche bei Anwendung absoluten Alkohols entstehen.

Der in der Ueberschrift bezeichnete Körper (20 Grm.) wurde mit käuflichem absolutem Alkohol (400 Ccm.) übergossen, auf -10° abgekühlt und langsam portionsweise mit 4procent. Natriumamalgam (500 Grm., in Form bohngrosser Stücke) unter fortwährendem, kräftigem Schütteln in einer Eis-Kochsalzmischung versetzt. Die Temperatur schwankte dabei zwischen -5° und 0° . Die schwach gelbe Flüssigkeit färbte sich im Verlauf der Reduction zunächst schwarzbraun¹⁾, indem das anfangs grösstentheils suspendirte Nitroprodukt allmählich in Form des Natriumsalzes in Lösung ging; gegen Ende hellte sich die Flüssigkeit wieder auf unter gleichzeitiger Absonderung einer weissen, von der Bildung der schwer löslichen Base (s. unten) herrührenden Emulsion. Nach Zusatz der letzten Partikel des Amalgams wurde noch weiter geschüttelt bis zur völligen Verflüssigung desselben. Da die Lösung sich beim Oeffnen des Gefässes durch den Luftzutritt bräunte, wurde das Schütteln nach Hinzufügung weiterer 40 Grm. Amalgam so lange ($\frac{1}{2}$ Stunde lang) bei 0° bis $+10^{\circ}$ fortgesetzt, bis diese Erscheinung ausblieb. Nach weiterem zweistündigem, ohne Kühlung ausgeführtem Agitiren auf der Maschine wurde die schwach gelbliche, alkoholisch-alkalische Emulsion, in welcher

¹⁾ Wohl in Folge der Bildung eines Zwischenprodukts. Der Dinitrokörper löst sich tief gelb im Alkoholat auf. — Bei Anwendung 95procentigen Alkohols verläuft die Reduction viel schneller.

Ammoniak deutlich nachweisbar war, vom Quecksilber getrennt, in ein Liter eiskalten Wassers gegossen und so lange bei 0° mit Kohlensäure behandelt (ca. 36 Stunden), bis der entstehende Niederschlag nicht mehr zunahm. Erfolgte auf Zusatz von Wasser noch Trübung, so wurde von diesem noch hinzugesetzt und dann filtrirt.

A) Der Niederschlag, theils während der Reduction, theils beim Eingiessen der alkoholischen Emulsion in Wasser und während des nachfolgenden Kohlendioxydeinleitens entstanden, wurde erst mit kalter, dann mit heisser verdünnter Salzsäure extrahirt, wodurch etwas Harz entfernt wurde; weitere Mengen des letzteren schieden sich beim Verdünnen der sauren Auszüge mit Wasser aus. Als diese unter Eiskühlung und Schütteln in überschüssige 30 procent. Natronlauge gegossen wurden, fiel ein Gemenge von Basen, welches mit den entsprechenden Antheilen von B) (s. unten) vereinigt wurde.

Das alkalische Filtrat, unter guter Kühlung erst mit concentrirter Salzsäure bis zu beginnender Trübung, dann mit Eisessig bis zur sauren Reaction versetzt, schied einen Niederschlag ab, der ebenfalls mit dem correspondirenden von B) gemeinsam weiter verarbeitet wurde.

B) Das Filtrat von A) wurde ausgeäthert; der Aetherextract, zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit Wasser gewaschen, gab seine basischen Substanzen (Ba) bei viermaligem Durchschütteln an verdünnte Salzsäure ab, während die nicht-basischen (Bb) zurückblieben.

Erstere unterwarf man, nachdem die salzsaure Schicht durch einen Luftstrom von gelöstem Aether befreit war, der unter A) oben angegebenen Behandlungsweise, wodurch alkalilösliche und alkaliunlösliche Basen getrennt wurden. Die letzteren liessen sich noch weiter dadurch reinigen, dass man sie in wenig verdünnter Salzsäure löste, von etwas Harz filtrirte und in überschüssige 30 procent. Natronlauge goss; damit waren die letzten Reste alkalilöslicher Basen entfernt.

Bb — die ätherische, von der salzsauren Schicht abgehobene Lösung — schüttelte man mit Kalilauge; bei dieser Procedur sonderten sich einmal¹⁾ wenig scharlachrothe, feine,

¹⁾ Dieser Farbstoff liess sich im Wiederholungsfalle nicht mehr beobachten.

glänzende Nadeln vom Schmelzp. 245° ab, welche sich in englischer Schwefelsäure himmelblau lösten und vermuthlich einen durch Reduction des Dinitromesitylens entstandenen Azofarbstoff darstellten. Die Kalilauge nahm Mesitylensäure auf, die sich — wie wir öfters beobachteten — durch längeres Einleiten von Kohlensäure aus ihrer alkalischen Lösung theilweise ausfällen lässt und daher in den Antheil Bb übergegangen war.

Der mit der Lauge erschöpfend behandelte Aetherextract Bb hinterliess geringe Mengen brauner, in Benzol spielend löslicher und aus Ligroïn gut krystallisirender Nadelchen vom Schmelzp. 115° — 124° , welche sich in verdünnter Salzsäure lösten und eine offenbar sehr schwache Base repräsentirten. Versuche zu ihrer Aufklärung mussten wegen Substanzmangel unterbleiben.

C) Die Lösung von Natriumbicarbonat, welche nach Entfernung von A und B (s. oben) hinterblieb, lieferte ausser etwas Mesitylensäure lediglich Harz und zwar in beträchtlicher Menge.

Die alkalilöslichen Basen,

durch Essigsäure ausgefällt, bestanden lediglich aus dem vorher beschriebenen Dimethyl-o-amidobenzaldoxim vom Schmelzpunkt 170° — 171° .

Die alkaliunlöslichen Basen,

deren Schmelzpunkte innerhalb 80° — 240° lagen, wurden so lange mit siedendem Alkohol extrahirt, als das beim Concentriren des Filtrats Ausfallende noch unter 180° schmolz. Der Rückstand, Schmelzp. 240° — 250° , liess sich durch Krystallisation aus kochendem Amylalkohol (auf 1 Grm. ca. 200 Ccm.) in die Form kleiner, weisser, glänzender Blättchen vom constanten Schmelzp. 260° ¹⁾ bringen.

Die äthylalkoholische Lösung schied beim Concentriren zunächst noch geringe Mengen der nämlichen, hoch schmelzenden Base, bei weiterem Einengen aber weisse, feine, concentrisch

¹⁾ Dieser Schmelzpunkt ergab sich, als die Substanz in das auf 240° vorgeheizte Bad gebracht wurde.

gruppirte Nadeln aus, deren Schmelzpunkt innerhalb 133° bis 147° lag.

Die Säuren,

in kochendem Wasser gelöst und von etwas Harz filtrirt, liessen sich durch Dampfdestillation in 2 Theile zerlegen. Die aus dem Dampfdestillat mittels Aether extrahirte Partie ergab nach Behandlung mit Zinn und Salzsäure reine Mesitylensäure vom Schmelzp. 166°—167°, deren Entstehung aus arom.-aliphat. Dinitromesitylen recht eigenthümlich ist. Man isolirte durchschnittlich etwa 0,5 Grm.

Der Destillationsrückstand enthielt eine stickstoffhaltige Säure, indess in so geringer Menge, dass von näherer Untersuchung Abstand genommen werden musste.

Neben sehr beträchtlichen Harzmengen entsteht als Hauptprodukt das Gemenge der oben erwähnten alkaliumlöslichen Basen, deren Quantität grossen Schwankungen unterworfen ist. Bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser und bei Innehaltung einer unter 0° liegenden Temperatur scheint wenig, oder auch gar kein Dimethylamidobenzaldoxim zu entstehen; in einem derartigen Fall waren beispielsweise nur 0,2 Grm. aus 20 Grm. Dinitromesitylen gebildet, während sich von der obenerwähnten hochschmelzenden Base 1,6 Grm., von der niedriger schmelzenden 0,5—1 Grm. isoliren liessen.

Die Base vom Schmelzpunkt¹⁾ 260° $\left[C_6H_2 \begin{array}{l} \left\langle (CH_3)_2 \right. \\ \left. \left\langle (CH_4NO) \right. \end{array} \right]_x$

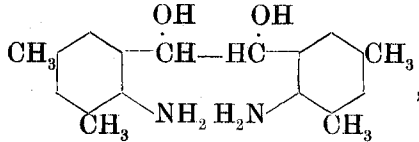
ist in heissem Amylalkohol schwer, in kaltem fast gar nicht löslich. Von Nitrobenzol und besonders von Anilin und Phenol wird sie, zumal in der Hitze, leicht aufgenommen. In Xylol ist sie auch bei Siedetemperatur recht schwer löslich; Aceton, Chloroform, Essigäther, Alkohol nehmen nur minimale Mengen auf. Sie krystallisirt stets in weissen, atlasglänzenden Blättchen.

1. 0,1829 Grm. gaben 0,4843 Grm. CO₂ und 0,1343 Grm. H₂O.
2. 0,1307 Grm. gaben 0,3456 Grm. CO₂ und 0,0958 Grm. H₂O.
3. 0,1223 Grm. gaben bei 18° und 727,5 Mm. 10,2 Ccm. N.

¹⁾ A. a. O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_9H_{12}NO$:	1.	2.	3.
C	72,00	72,22	72,11 %	—
H	8,00	8,16	8,14 „	—
N	9,33	—	—	9,25 %

In welcher Weise die Formel $(C_9H_{12}NO)_x$ aufzulösen ist, ob etwa in die Zeichen



vermochten wir wegen Materialmangels nicht festzustellen. Dass die Base primär ist, scheint ihre Diazotirbarkeit zu beweisen; es gelang nicht, den in amorphen, braunrothen Flocken ausfallenden β -Naphtholfarbstoff in gut krystallisirte Form zu bringen.

Die Base reducirt Fehling's Lösung nicht; ihre salzsaure Lösung wird durch p-Nitrodiazobenzolnitrat erst auf Zusatz von Natriumacetat gefällt; der dicke, gelbe Niederschlag, spielend in Alkohol löslich, wird mit tiefrother Farbe von wässriger Natronlauge aufgenommen und dürfte eine Diazoamidoverbindung sein.

Die Base vom Schmelzpunkt 133°—147,5°

scheidet sich aus Wasser, Alkohol oder Aceton in weissen, glänzenden Nadeln ab, dagegen aus Benzol, Chloroform, Essigäther und Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Ligroin als gallertige, hydrogeler Kieselsäure täuschend ähnliche Masse. Die sauerstoffhaltigen, bzw. hydroxylführenden Medien scheinen demnach die Ausscheidung der krystallisirten Form zu begünstigen. Trotz des ausgezeichneten Krystallisationsvermögens dieser eigenthümlichen Substanz war es nicht möglich, sie in einen Zustand zu bringen, in welchem sie einen scharfen Schmelzpunkt gezeigt hätte. Auch nach noch so oft wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Solventien lag derselbe stets unscharf innerhalb der Grenzen 133°—147,5°. Dementsprechend zeigten die mit Präparaten verschiedener Herkunft erzielten Analyseergebnisse nicht unerhebliche Differenzen:

358 Bamberger u. Weiler: Ueber die Reduction etc.

1. 0,1138 Grm. gaben 0,3002 Grm. CO₂ und 0,0872 Grm. H₂O (im Vacuum bei 15° constant).

2. 0,1274 Grm. gaben 0,3280 Grm. CO₂ und 0,0954 Grm. H₂O (im Vacuum bei 15° constant).

3. 0,1127 Grm. gaben 0,2976 Grm. CO₂ und 0,0838 Grm. H₂O (bei 100° constant).

4. 0,0884 Grm. gaben bei 14,7° und 732 Mm. 7,15 Ccm. N (im Vacuum bei 15° constant).

	Berechnet für		
	C ₉ H ₁₂ NO:	C ₉ H ₁₀ NO:	C ₉ H ₁₁ NO:
C	72,00	71,52	72,48 %
H	8,00	8,61	7,38 „
N	9,33	9,27	9,40 „.

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
C	71,95	70,22	72,02 %	—
H	8,51	8,32	8,26 „	—
N	—	—	—	9,15 %.

Jedenfalls beweisen diese Zahlen, dass die procentuale Zusammensetzung der Base derjenigen der höher schmelzenden (s. oben) sehr nahe steht, vielleicht sogar mit derselben identisch ist. Sicher ist ferner, dass auf ein Mesitylenradical ein Atom Stickstoff entfällt.

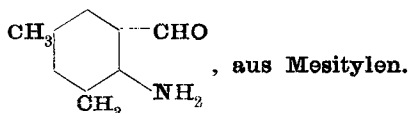
Die wässrige Lösung der (mit Dampf nicht flüchtigen) Base giebt mit Silbernitrat eine schwache, weisse, beim Erhitzen sich schwärzende Trübung, mit Sublimat voluminöse, weisse, beim Kochen sich lösende Flocken. Chlorkalk bewirkt geringe Gelbfärbung, beim Ansäuern mit Essigsäure entsteht eine weisse Trübung. Die wässrig-alkoholische Lösung reducirt Fehling's Lösung erst beim Kochen, sodahaltiges Permanganat momentan schon in der Kälte.

Concentrirte Salzsäure scheidet (in der Kälte) das Chlorhydrat ab, beim Kochen scheint sie zersetzend zu wirken. Gegen Nitrit und gegen p-Nitrodiazobenzol verhält sich die Körper ähnlich wie die höher schmelzende (s. oben).

Um die chemische Natur der beiden alkaliumlöslichen Körper aufzuklären, reichte unser Substanzvorrath nicht aus; immerhin wird die kurze Charakteristik derselben künftigen Beobachtern vielleicht von Nutzen sein.

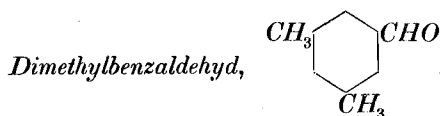
Anhang II.

Synthese des Dimethylorthoamidobenzaldehyds,



Die Oxydation des Mesitylens zu Dimethylbenzaldehyd erfolgte unter Anwendung von Chromylchlorid nach Étard¹⁾; bei zwei sorgfältig ausgeführten Versuchen erzielten wir indess erheblich geringere Ausbeuten wie der französische Forscher; neben dem Aldehyd entstanden beträchtliche Mengen Oel, die zwar annähernd den Siedepunkt des Dimethylbenzaldehyds zeigten, aber in Bisulfidlösung unlöslich waren und vermuthlich grossentheils aus Mesitylchlorid bestanden; sie wurden, weil ohne Beziehung zu unserer eigentlichen Aufgabe, nicht untersucht.

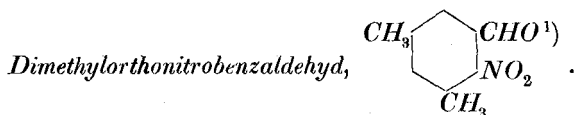
Zufriedenstellendere Ausbeuten (50% der Theorie) ergaben sich bei Ueberführung des Mesitylens in Mesitylbromid und nachfolgende Oxydation mittels Chromat oder Bleinitrat; diese Methode dürfte bei Darstellung grösserer Mengen den Vorzug verdienen.



13 Grm. Mesitylen, aus dem käuflichen, von König in Leipzig bezogenen Präparat unter Anwendung eines Linne-mann'schen Aufsatzes sorgfältig herausfractionirt, wurden in 130 Grm. reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und portionenweis innerhalb 6 Stunden mit 33,5 Grm. (2 Mol.) Chromylchlorid und 250 Grm. Schwefelkohlenstoff versetzt. Die sich nicht ganz entfärbende Flüssigkeit enthielt noch am folgenden Morgen einen chokoladefarbenen Niederschlag, welcher von dem fast farblosen Filtrat auf einer mit Hartfilter versehenen Nutsche rasch abgesaugt, einige Male mit Schwefelkohlenstoff

¹⁾ Bull. soc. chim. 42, 287.

gewaschen und dann sofort in eine theilweise gefrorene, in einer Schale befindliche Lösung von schwefliger Säure eingetragen wurde, in welcher man ihn mit einem Löffel kräftig verrieb. Die grüne, öldurchsetzte Lösung wurde sogleich mit Aether und dieser darauf zwei Mal mit concentrirter Bisulfitlösung durchgeschüttelt. Letztere gab, nachdem sie mit Aether gewaschen und mit überschüssiger, fester Pottasche versetzt war, den Aldehyd an einen in einer Kohlendioxidatmosphäre durchgeleiteten Dampfstrom ab. Auf diese Weise wurden 1,3 Grm. vollständig und scharf bei 220° — 222° (corr.) siedender Dimethylbenzaldehyd mit den von Étard angegebenen Eigenschaften erhalten. Aus dem mit Bisulfit extrahirten Aether und ebenso aus dem Schwefelkohlenstofffiltrat liessen sich grosse Mengen bei etwa 200° — 220° siedender, nicht aldehydartiger Oele gewinnen.



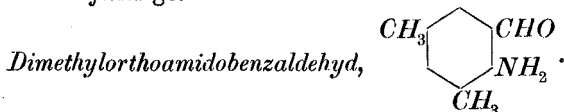
1 Grm. Dimethylbenzaldehyd wurde unter Rühren und, um der starken Erwärmung vorzubeugen, in einer Kältemischung in 1,2 Grm. Kaliumnitrat (1 Mol. = 0,75 Grm.) und 5 Ccm. englischer Schwefelsäure eingetropft. Die sich alsbald gelb färbende und rasch Krystalle absondernde Lösung schied, nach kurzem Verweilen bei Zimmertemperatur in Wasser gegossen, einen weissen Niederschlag ab, welcher so lange mit Dampf destillirt wurde, als noch Festes überging. Die aus dem auf 0° abgekühlten Condensat abfiltrirten Flocken vom Schmelzp. 95° — 101° krystallisirten aus Alkohol, worin sie — ebenso wie in Petroläther — ziemlich leicht löslich sind, in weissen, bei 102° — 103° constant schmelzenden Nadeln, deren Gewicht 0,7 Grm. betrug. Aus dem Filtrat des Dampfdestillats und ebenso aus dem Kolbenrückstand liessen sich noch weitere Mengen des nämlichen Nitroaldehyds isoliren, dessen Gesamtausbeute 80% der theoretischen erreichte.

¹⁾ Die im Text mitgetheilte Darstellung dieses Aldehyds ist zum D.R.P. angemeldet.

0,3459 Grm. gaben 0,7610 Grm. CO₂ und 0,1620 Grm. H₂O.

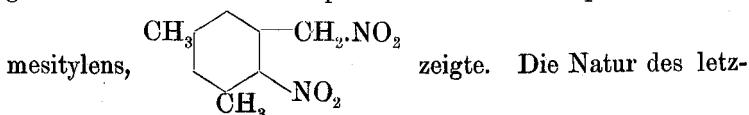
	Berechnet für C ₉ H ₉ NO ₃ :	Gefunden:
C	60,34	60,00 %
H	5,03	5,20 „

Aceton und verdünnte Lauge verwandelt denselben in einer Ausbeute von 80% der Theorie in den aus Anilin oder Chloroform in dunkelblauen, rothschimmernden Nadeln krystallisirenden Tetramethylindigo.



0,33 Grm. Nitroaldehyd, mit etwas warmem Wasser befeuchtet, wurden mit einer concentrirten Lösung von 6 Grm. krystallisirtem Eisenvitriol und dann mit so viel Ammoniak versetzt, dass der Geruch desselben bestehen blieb. Ein nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad hindurchgeleiteter Dampfstrom entführte den Amidoaldehyd als gelbes Oel, welches nach starker Abkühlung auf Einsaat zu einer citronengelben Krystallmasse erstarrte¹⁾, welche einmal aus Petroläther umkrystallisirt constant bei 48°—49° schmolz und auch im Uebrigen sämmtliche oben für Dimethylorthoamidobenzaldehyd angegebenen Eigenschaften zeigte.

Die Identität wurde zum Ueberfluss noch auf dem Wege der Oximirung bewiesen, welche zu einem bei 170°—171° schmelzenden Oxim führte, das keine Unterschiede beim Vergleich mit dem Reductionsprodukt des arom.-aliph. Dinitro-



teren ist damit auch auf synthetischem Wege einwurfsfrei festgestellt.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

Rostock, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Die ersten 5 Ccm. des Destillats, die alles überschüssige Ammoniak enthielten, wurden besonders aufgefangen, da das darin suspendirte Oel nicht erstarren wollte.