

### 31. Jacob Meyer und Martin Rohmer: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf *o*-Nitranilin.

[Aus dem I. Chem. Univ.-Laborat. Berlin.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Die Angabe von G. Pulvermacher, dass das von ihm aus *o*-Nitranilin und Formaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung hergestellte Methylen-di-*o*-nitranilin,<sup>1)</sup>  $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$ , beim Kochen mit Salzsäure kein *o*-Nitranilin regenerire, gab den Anlass, die dabei stattfindende Reaction einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Beim Digeriren von Methylen-di-*o*-nitranilin mit concentrirter Salzsäure in der Kälte entsteht ein complicirtes Gemisch amorpher Substanzen. Wird dagegen die Reaction in der Hitze ausgeführt, so erhält man als hauptsächliches Endproduct ein Dinitrodiamidodiphenylmethan,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{NO}_2]_2$ . Es tritt hier also eine analoge Umlagerung ein, wie sie Eberhardt und Welter<sup>2)</sup> beim Methylendianilin, allerdings bei Gegenwart von überschüssigem Anilin, festgestellt hatten.

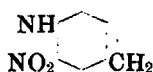
Wie im experimentellen Theil näher gezeigt wird, verläuft die Reaction in zwei Phasen. Zunächst wird durch die Einwirkung der Säure Methylen-di-*o*-nitranilin gespalten in *o*-Nitranilin und eine Substanz  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ , welche sich in Form ihrer Salzsäure-Verbindung ausscheidet.



Letzterer Körper löst sich im weiteren Verlauf der Reaction bei Wasserbadtemperatur auf und condensirt sich wieder mit dem zuvor abgespaltenen *o*-Nitranilin zum symmetrischen *m,m*-Dinitro-*p,p*-diamidodiphenylmethan, dessen Constitution weiter unten bewiesen wird.



Daraus folgt, dass der eingetretene Methylenrest auch in der intermediär gebildeten Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  zur Amidogruppe in Parastellung, zur Nitrogruppe in Metastellung steht. Sie muss demnach



sein, *m*-Nitro-anhydro-*p*-amidobenzylalkohol, ein Derivat, des aus Anhydroformaldehydanilin durch Mineralsäuren entstehenden Anhydro-*p*-amidobenzylalkohols.<sup>3)</sup> Dementsprechend wird sie durch energische Reduction nach Zinn und Salzsäure in Toluylendiamin ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ ) übergeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2764; 26, 955.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1810.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1898, I 541.

Da der Nitroanhydroamidobenzylalkohol sich auch direct aus 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 1 Mol.-Gew. *o*-Nitrانilin in concentrirter Salzsäure herstellen lässt und sich alsdann mit einem weiteren Mol.-Gew. *o*-Nitrانilin unter denselben Bedingungen wie bei II. zum Dinitrodiamidodiphenylmethan verbindet, so ist obige Reactionsfolge bewiesen. Damit hat die naheliegende Vermuthung, dass die sogenannte Umlagerung der Verbindungen  $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{R})_2$  in *p,p*-Diamidodiphenylmethane über die entsprechenden Amidobenzylalkohole verläuft, eine experimentelle Bestätigung gefunden.

Der *m*-Nitroanhydro-*p*-amidobenzylalkohol ist ebenso wie der unsubstituirte Amidobenzylalkohol amorph und augenscheinlich eine hoch polymerisirte Verbindung. Wegen seiner Unlöslichkeit war eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich. Aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird er durch Wasser vermuthlich in Form des Nitroamidobenzylalkohols gefällt; denn der Niederschlag enthält etwa noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, welches er im Verlauf mehrerer Stunden allmählich abgibt, indem er in die Anhydroform zurückgeht.

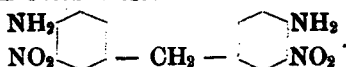
Sowohl aus *o*-Nitrانilin und Formaldehyd wie aus Methylen-di-*o*-nitrانilin wird der Nitroamidobenzylalkohol zunächst nicht als solcher oder in seiner Anhydroform gewonnen, sondern man erhält ein krystallinisches Product, welches sich aber nicht in analysenfähigem Zustand isoliren lässt, da es an der Luft und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur so lange Salzsäure aushaucht, bis es in den chlorfreien Amidobenzylalkohol übergegangen ist. Bei der Unbeständigkeit der Krystalle konnten wir nicht feststellen, ob sie vielleicht das salzsaure Salz des *m*-Nitro-*p*-amidobenzylchlorids,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , darstellen. Wir weisen aber darauf hin, dass auch *p*-Amidobenzylchlorid nicht existenzfähig zu sein scheint, während es Gabriel und Posner<sup>1)</sup> gelang, das salzsaure Salz des *o*-Amidobenzylchlorids zu isoliren. Aber auch »aus diesem konnten sie weder ein anderes Salz noch die freie Base herstellen, vielmehr erhielten sie immer das sogenannte »Benzylidenimid« oder Anhydro-*o*-aminobenzylalkohol. Unsere krystallinische Substanz liess sich nicht (oder erst nach einigen Tagen in geringem Maasse) erhalten durch Auflösen des Anhydrokörpers in concentrirter Salzsäure, und die Lösung zeigte auch nicht die oben angegebene Condensationsfähigkeit ebenso wenig wie die Lösung des freien Nitroamidobenzylalkohols.

Das Dinitrodiamidodiphenylmethan lieferte nach dem Diazotiren und Verkochen mit Alkohol *m,m*-Dinitrodiphenylmethan. Die nämliche Stellung der Nitrogruppen nimmt Gram<sup>2)</sup> für seine Base an, welche er aus Diacetyl-di-*p*-diamidodiphenylmethan durch Nitriren und nachheriges Verseifen erhielt. Dadurch wurden wir veranlasst,

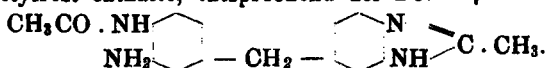
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3514.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 303.

die Versuche von Gram zu wiederholen, und wir haben uns überzeugt, dass einzelne, von unseren Beobachtungen abweichende Angaben desselben nicht zutreffen, vielmehr die Verbindung mit der unserigen völlig identisch ist. Es stehen also, wie auch schon Gram angenommen hatte, die Amidgruppen in Parastellung, die Nitrogruppen in Metastellung zum Methanrest:



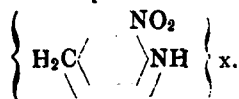
Eigenthümlich ist das Verhalten des aus dem entsprechenden Tetraamidodiphenylmethan durch Kochen mit Eisessig gewonnenen Diimidazols. Dasselbe enthält ein Molekül Wasser mehr, als die Formel  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$  verlangt. Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. concentrirter Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid (bei 150°), lässt den Körper unverändert. Nur beim Erhitzen für sich bis auf den Schmelzpunkt (285°) giebt es das Wasser langsam ab und nimmt es beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht wieder auf. Völlig konnte dasselbe nicht abgespalten werden, weil bei langem Erhitzen die Substanz zu stark verkohlt. Es wurde zunächst vermuthet, dass von den beiden Phenylkernen nur der eine die Imidazolgruppe, der andere einen blossen Acetylrest enthalte, entsprechend der Formel



Aber weder liess sich eine Acetylgruppe nachweisen, noch wirkte salpetrige Säure oder *m*-Nitrobenzaldehyd irgendwie auf die Substanz ein. Auch zeigte sich diese anormale Zusammensetzung nur an der freien Base und ihrem Platinsalze. Dagegen leitet sich das Nitrat von einem normalen Diimidazol ab. Ferner waren das Nitrat der aus der Tetraamidobase mit Ameisensäure erhaltenen Verbindung und das mit Propionsäure gebildete Diimidazol sowie das mit salpetriger Säure hergestellte Diazimid und schliesslich das mit Benzil gewonnene Dichinoxalin in gleicher Weise von normaler Constitution.

### Experimentelles.

Anhydro-*m*-nitro-*p*-amidobenzylalkohol,



#### 1. Aus Methylen-di-*o*-nitranilin.

Die Vorschrift von G. Pulvermacher zur Gewinnung dieser Verbindung in Lösungen von 10-procentigem Alkohol ist wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des *o*-Nitranilins in diesem

Medium nicht zu empfehlen. Besser bewährte sich folgendes Verfahren:

100 g *o*-Nitranilin werden in einem Gemisch von 1 L Alkohol und 1 L Wasser unter Erwärmen gelöst. Darauf fügt man 50 g einer 40-procentigen Formaldehydlösung hinzu und destillirt auf dem Wasserbade langsam 1 L Flüssigkeit ab. In dem Maasse, wie der Alkohol verdampft, scheidet sich Methylen-di-*o*-nitranilin genügend rein in fast quantitativer Ausbeute ab.

Ein Theil dieses Materials wird mit zehn Theilen concentrirter Salzsäure eine Stunde auf ca. 40° erwärmt. Die Substanz geht hierbei in Lösung, und es scheidet sich ein dunkelgelber krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird sofort abgesogen, zur Entfernung der Salzsäure mit heissem Wasser digerirt und durch mehrmaliges Auskochen mit Eisessig gereinigt. Das abgespaltene *o*-Nitranilin befindet sich als salzsaures Salz theils im Niederschlag, theils im Filtrat.

## 2. Aus *o*-Nitranilin und Formaldehyd.

30 g *o*-Nitranilin werden mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure digerirt. Darauf fügt man 1 $\frac{1}{3}$  Mol.-Gew. Formaldehyd, also 22 g der 40-procentigen Lösung, hinzu und sättigt die Flüssigkeit unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas. Nun erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbade, wobei allmählich klare Lösung eintritt. Sobald dieses geschieht, kühlt man wieder mit Eiswasser ab. Inzwischen hat schon die Abscheidung der dunkelgelben krystallinischen Masse begonnen. Nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff lässt man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, giesst den entstandenen Brei in Wasser, filtrirt und kocht den Niederschlag mit Eisessig aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz mit viel Nitrobenzol umgelöst und bei 100° getrocknet. Diese, sowie die im Folgenden beschriebenen Nitroverbindungen wurden, mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt, zur Verbrennung gebracht.

0.2022 g Sbst.: 0.4156 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O. — 0.2508 g Sbst.: 41 ccm N (20°, 753 mm).

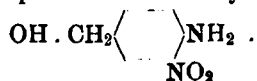
C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.96, H 4.03, N 18.70.

Gef. » 56.07, » 4.05, » 18.65.

Der rothe Körper ist amorph und in den gebräuchlichen Solventien unlöslich. Nur von Anilin, Chinolin, Pyridin, Nitrobenzol wird er in der Siedehitze, allerdings nur in sehr geringer Menge, aufgenommen und scheidet sich aus diesen Lösungen langsam in rothbraunen Kügelchen aus. Letztere schmelzen bei schnellem Erhitzen bei 265—270° unter starker Zersetzung. Der Körper ist in verdünnten Säuren unlöslich, löst sich jedoch in concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auf. Die erstere Lösung scheidet erst nach einigen

Tagen wenig von dem primär erhaltenen, krystallinischen Product ab  $[\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]$ . Die sauren Lösungen des Anhydrokörpers liessen sich nicht glatt diazotiren. Essigsäureanhydrid wirkte zwar auf die Verbindung ein, lieferte aber ebenfalls ein amorphes Product.

*m*-Nitro-*p*-amidobenzylalkohol,



Aus der Lösung des Anhydrokörpers in starker Schwefelsäure wird durch Wasser ein amorphes, gelbes Product gefällt, welches im lufttrocknen Zustand langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller im Vacuum, sofort beim Erhitzen mit Eisessig sich in den Anhydrokörper zurückverwandelt, wie das Ansteigen des Schmelz- bzw. Zersetzungs-Punktes beweist. Zur Analyse wurde die Lösung der Substanz in starker Schwefelsäure über Asbest durch den Goochtiiegel filtrirt und dann in Wasser gegossen. Der auf Thon gestrichene Niederschlag wurde  $3\frac{1}{2}$  Stunden im nicht evacuirten Exsiccator getrocknet; die Analyse des Präparates, welches bei  $130^\circ$  sinterte, bei  $150^\circ$  zusammenschmolz und sich bei  $180^\circ$  völlig zersetzte, ergab Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, welche zwischen den Werthen für den Nitroamidobenzylalkohol und dessen Anhydroverbindung liegen.

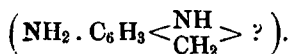
0.1969 g Sbst.: 0.3885 g  $\text{CO}_2$ , 0.0704 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 55.96, H 4.03.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. » 49.96, » 4.80.

Gef. » 53.82, » 4.00.

Zur Reduction des Nitroamidobenzylalkohols wurden 10 g desselben mit 20 g granulirtem Zinn auf dem Wasserbade allmählich mit 100 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Nach einstündigem Erhitzen war eine klare, gelbe Lösung entstanden, aus welcher eine amorphe, in verdünnter Salzsäure lösliche Base isolirt werden konnte

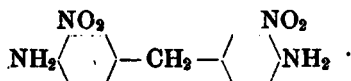


Nach weiterem vierstündigem Erhitzen unter Ersatz des verbrauchten Zinns und der Salzsäure wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, wiederholt ausgeäthert und die ätherische Lösung durch Centrifugiren von der alkalischen Emulsion getrennt. Der Aether hinterliess beim Verdampfen ein im Exsiccator erstarrendes Oel, welches nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose Blättchen vom Schmp.  $88\frac{1}{2}^\circ$  mit sämmtlichen Eigenschaften des Toluylendiamins ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 : 1 : 3 : 4$ ) lieferte. Das charakteristische Sulfat der Base sowie ihre Aethylidenverbindung<sup>1)</sup> (Schmp.  $198-199^\circ$ ) stimmten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 954.

ebenfalls mit den entsprechenden Verbindungen des Toluylendiamins völlig überein. Die Darstellung des Toluylendiamins aus Nitroamidobenzylalkohol dürfte, da die Isolirung des Letzteren nicht erforderlich ist, bequemer als die bisher bekannten Methoden sein.

*m, m* - Dinitro - *p, p* - diamidodiphenylmethan ,



Zur Darstellung dieses Körpers benutzt man das oben beschriebene, aus *o*-Nitrانilin und Formaldehyd oder aus Methylendi-*o*-nitrانilin bereitete, krystallinische Derivat des Nitroamidobenzylalkohols; dem man im ersteren Falle noch ein Mol.-Gew. *o*-Nitrانilin zusetzen muss. Auf folgende Weise erhält man das Dinitrodiamidodiphenylmethan in einer Ausbeute von 60 pCt.:

Methylendi-*o*-nitrانilin wird bei einer Temperatur von 30–40° mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure digerirt. Hierbei verschwindet sehr bald der gelbe Niederschlag, während an seine Stelle allmählich eine dunkelgelbe, krystallinische Masse tritt. Man bringt dann das Gefäss in ein siedendes Wasserbad und leitet einen langsamen Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases in die Digestion. Nach einiger Zeit tritt völlige Lösung ein. Bei weiterem, etwa einstündigem Erhitzen unter Einleiten von Salzsäuregas beginnt dann Abscheidung eines gelbrothen, schön in Nadeln krystallisirten Niederschlages, die nach 1½ Stunden vollendet ist. Nach dem Erkalten sättigt man die breiige Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffgas und lässt sie einige Stunden stehen. Ist man von der fertig gebildeten Salzsäure-Verbindung des Nitroamidobenzylalkohols ausgegangen, so ist die Abscheidung des Dinitrodiamidodiphenylmethans erst nach einigen Tagen vollendet. Dann wird der Niederschlag über Glaswolle abfiltrirt und mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen. Die abfiltrirte Krystallmasse wird mit heissem Wasser digerirt, wobei sie unter Abgabe von Salzsäure eine ziegelrothe Farbe annimmt. Nach dem Absaugen wird sie aus Eisessig, in welchem sie auch in der Siedehitze ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in charakteristischen, rothen, zugespitzten, seitlich abgerundeten Nadeln. Die Substanz, welche nur schwer völlig rein zu erhalten ist, wurde zur Analyse nochmals einige Zeit mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt, in der oben angegebenen Weise isolirt und endlich aus Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung schmilzt zwischen 228 und 230°. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, löst sich ziemlich schwer in heissem Eisessig und Aceton, leichter in heissem Nitrobenzol und wird in beträchtlichen Mengen in der Hitze von Phenol, das mit Alkohol

verdünnt sein kann, aufgenommen. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

0.1885 g Sbst.: 0.2764 g CO<sub>2</sub>, 0.0516 g H<sub>2</sub>O. — 0.2446 g Sbst.: 41.2 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 54.17, H 4.17, N 19.45.

Gef. » 54.44, » 4.17, » 19.34.

J. Gram giebt für sein Product den Schmp. 224° an und bemerkt, dass dasselbe in 20-procentiger Salzsäure löslich sei, während wir die reine Substanz darin unlöslich fanden. Diese Abweichungen finden ihre Erklärung darin, dass Gram nicht reines Diamidodinitrodiphenylmethan in Händen gehabt hat, wie denn auch nur einigermaßen stimmende Analysen von ihm nicht erhalten werden konnten<sup>1)</sup>.

Aus der bei der Darstellung des Diamidodinitrodiphenylmethans gewonnenen salzsauren Mutterlauge konnte, ausser einer geringen Menge des Hauptproductes, nichts Krystallisirbares erhalten werden. Auch die Condensationsproducte des Nitroamidobenzylalkohols mit Anilin, Dimethylanilin, Resorcin zeigten wenig Neigung zum Krystallisiren.

#### Ueberführung von Dinitrodiamidodiphenylmethan in *m,m*-Dinitrodiphenylmethan.

Die warme Lösung von 1 g Nitroamidobase in 20 g 50-procentiger Schwefelsäure wurde in die dreifache Menge siedenden Alkohols gegossen. In die klare, dunkelrothe Lösung liess man auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln die concentrirte, wässrige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit ( $\frac{1}{2}$  g) tropfenweise hinzufließen. Als die Gasentwicklung beendet war, wurde die heisse Lösung von einer geringen Menge Harz abfiltrirt. Aus dem Filtrate schieden sich dann beim Abkühlen hellgelbe Blättchen ab. Zur Reinigung wurde  $\frac{1}{2}$  g der Verbindung in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Solution bei guter Kühlung mit einigen Tropfen Wassers bis zur Trübung versetzt. Der über Asbest abfiltrirte farblose Niederschlag hatte nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure den Schmelzpunkt des bekannten *m,m*-Dinitrodiphenylmethans, nämlich 171—173°. Die Verbindung, welche in guter Ausbeute entsteht, stimmt auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit dem von Gattermann<sup>2)</sup> dargestellten *m,m*-Dinitrodiphenylmethan überein. Kocht man sie in Eisessiglösung mit dem Dreifachen der berechneten Menge Chromsäure 7 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man beim Fällern der Lösung mit Wasser eine weisse Masse, die aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 152° krystallisirt und mit dem bekannten *m,m*-Dinitrobenzophenon identisch ist.

<sup>1)</sup> Inaugural Dissertation, J. Gram, Jena, 1892.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2295.

**Diacetyl-*p, p*-diamido-*m, m*-dinitrodiphenylmethan.**

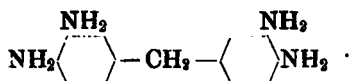
Diese Substanz stellten wir durch Kochen des Diamidodinitrodiphenylmethans mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen gelben Krystallmasse aus Eisessig dar. Der Schmelzpunkt wurde bei 259—260° gefunden.

0.2356 Sbst.: 30.7 ccm N (20°, 762 mm). — 0.1900 g Sbst.: 24.6 ccm N (17.5°, 757 mm).

$C_{17}H_{16}N_6O_6$ . Ber. N 15.08. Gef. N 15.04, 15.01.

Gram giebt den Schmelzpunkt dieser Verbindung, die er durch Nitriren von Diacetyl-*p, p*-diamidodiphenylmethan erhielt, als über 300°<sup>1)</sup> liegend oder zu 255°<sup>2)</sup> an. Bei der Wiederholung der Gram'schen Versuche fanden wir den Schmelzpunkt unserer Substanz.

***m, m, p, p*-Tetraamidodiphenylmethan,**



20 g Diamidodinitrodiphenylmethan und 40 g granulirtes Zinn werden allmählich unter guter Kühlung mit 160 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Durch 1/2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Reduction zu Ende geführt. Die Lösung wird nun unter starker Kühlung durch Zusatz überschüssiger concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht, die weisse, noch Zinn enthaltende Krystallmasse abgesogen und zu wiederholten Malen mit wenig Wasser ausgekocht. Das Reductionsproduct krystallisirt aus den wässrigen Lösungen beim Erkalten in glitzernden, farblosen Blättchen von rhombischer Grundform, die sich beim Liegen an der Luft schwach bräunen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Es ist in Aether und Aceton unlöslich, schwer löslich in Benzol, Toluol und absolutem Alkohol. In heissem Wasser löst es sich sehr leicht, während es von kaltem nicht aufgenommen wird. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde das reine Product vom Schmp. 137—138° erhalten. Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat der Base sind in Wasser äusserst leicht löslich. Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Ein krystallisirtes Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden. Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

0.2139 g Sbst.: 0.5333 g CO<sub>2</sub>, 0.1347 g H<sub>2</sub>O. — 0.1920 g Sbst.: 40.2 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{13}H_{16}N_4$ . Ber. C 68.34, H 7.07, N 24.60.

Gef. » 68.01, » 7.05, » 24.33.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 302.

<sup>2)</sup> Inaugural-Dissertation J. Gram, Jena 1892.



Die Angaben von J. Gram bez. Schwerlöslichkeit der Tetraamidobase in Wasser und Existenz eines in Wasser unlöslichen, in »schwach gelben Nadeln« krystallisirenden Chloroplatinates können wir nicht bestätigen. Die nach Gram's Methode dargestellte Verbindung zeigte mit unserem Product die vollste Uebereinstimmung, sodass über die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Substanzen kein Zweifel bestehen kann.

#### Di- $\mu$ -Methylimidazol des Tetraamidodiphenylmethans.

1 Theil Tetraamidobase wurde mit 3 Theilen Eisessig  $\frac{3}{4}$  Stunden zum Sieden erhitzt. Die grünlich gefärbte Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Thierkohle gekocht und schied auf Zusatz von Soda eine bräunliche, bald erhärtende Masse aus, die, aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, schliesslich in feinen weissen Nadeln erhalten wurde. Die Verbindung hat, wie oben bemerkt, die Zusammensetzung eines Di-Methylimidazols + 1 Molekül Wasser:

0.1514 g Sbst.: 0.3844 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 27.8 ccm N (20.5°, 757 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 69.32, H 6.16, N 19.05.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 73.84, H 5.84, N 20.32.

Gef. » 69.26, » 6.25, » 18.82.

Die Substanz ist in Wasser, Benzol, Aether und Aceton auch in der Wärme fast unlöslich. Sie löst sich äusserst leicht in Alkohol und verdünnten Säuren. Von heisser verdünnter Natronlauge wird sie aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus. Sie zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Erhitzen. Bei 155° schmilzt oder erweicht sie unter beginnender Wasserabgabe, wird dann bei höherer Temperatur wieder fest, um bei 285° zu einer rothbraunen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen. (Dasselbe Verhalten zeigte natürlich auch die aus dem Gram'schen Tetraamidodiphenylmethan hergestellte Imidazolverbindung). Das aus heisser, verdünnter Salzsäure in langen gelben Nadeln krystallisirende Chloroplatinat ergab, bei 100° getrocknet, ebenfalls Zahlen, welche auf eine zweisäurige, ein Molekül Wasser enthaltende Base stimmen:

0.4394 g Sbst.: 0.1230 g Pt.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. 28.41.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. 27.68. Gef. 27.99.

Natriumnitrit bleibt auf die salzsaure Lösung des Di-Methylimidazols ohne Einwirkung; ebenso wenig condensirt sich dasselbe mit *m*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung. Eine freie Amidogruppe ist also im Molekül nicht vorhanden; auch lässt sich keine Essigsäure abspalten. Es wurden zahlreiche Versuche angestellt, das Molekül Wasser aus dem Di-Methylimidazol zu eliminiren. Verdünnte Säuren,

Essigsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure, ja selbst Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf  $150^{\circ}$  lieferte die Substanz unverändert zurück. Erhitzen auf den Schmp. ( $285^{\circ}$ ) hatte theilweisen Erfolg. Wurde die Substanz kurze Zeit auf dieser Temperatur gehalten und, wie oben, gereinigt, so schmolz sie, ohne vorher zu sintern, bei  $285^{\circ}$  (I). Aber die Analyse zeigte, dass nur wenig Wasser entwichen war. Nach  $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen auf  $285^{\circ}$ , wobei sich die Substanz bereits sehr dunkel gefärbt hatte, und darauf erfolgter Reinigung, welche wiederum ein farbloses Product vom Schmp.  $285^{\circ}$  lieferte, war etwas mehr, aber doch erst die Hälfte des gesammten Wassers abgespalten (II).

I. a) 0.2249 g Sbst.: 0.5841 g  $\text{CO}_2$ , 0.1211 g  $\text{H}_2\text{O}$ . b) 0.1620 g Sbst.: 27.3 ccm N ( $16^{\circ}$ , 753 mm). — II. 0.2354 g Sbst.: 0.6163  $\text{CO}_2$ , 0.1264 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4$ . Ber. C 73.84, H 5.84, N 20.32.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ . Ber. C 69.32, H 6.16, N 19.08.

Gef. » I. 70.85, II. 71.42, » I. 6.03, II. 6.01, » I. 19.57.

Da die Nitate der Imidazole meist gut krystallisiren, so wurde noch das Nitrat des Di-Methylimidazols analysirt. Dasselbe zeigte die normale Zusammensetzung. Die Substanz wurde in der Hitze in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schied sich das Nitrat in farblosen feinen Nadelchen ab, deren Zersetzungspunkt bei  $220^{\circ}$  liegt. Die im Vacuum getrocknete Substanz, deren Gewicht sich auch nach einstündigem Erhitzen auf  $120^{\circ}$  nicht geändert hatte, erwies sich als schwach hygroskopisch.

0.2034 g Sbst.: 0.3811 g  $\text{CO}_2$ , 0.0853 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1923 g Sbst.: 33.1 ccm N ( $10^{\circ}$ , 759 mm.)

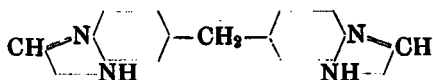
$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_7$ . Ber. C 48.53, H 4.80, N 20.04.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6$ . Ber. C 50.70, H 4.51, N 20.93.

Gef. » 51.11, » 4.69, » 20.67.

Die Analysen dieser und der im Folgenden beschriebenen Verbindungen machten einige Schwierigkeit. Es war nothwendig, diese Substanzen mit Kupferoxyd innig zu mengen und äusserst langsam zu verbrennen.

#### Diimidazol des Tetraamidodiphenylmethans,



Die Tetraamidobase wurde mit 4 Theilen concentrirter Ameisensäure  $2\frac{1}{2}$  Stunden zum Sieden erhitzt und das Reactionsproduct wie das obige gereinigt und isolirt. Man erhält dasselbe aus verdünntem Alkohol in farblosen ovalen Blättchen, die sehr hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz liegt bei

ca. 212°. Die Verbindung ist in Säuren und Alkalien löslich. Sie löst sich sehr schwer in Wasser und wird, ausser von Alkohol, von den organischen Solventien nicht aufgenommen. Aus der Lösung in warmer verdünnter Salpetersäure scheidet sich in der Kälte das in hübschen Nadeln krystallisirende, bei 230° sich zersetzende Nitrat ab.

Leider war es wegen der äusserst hygroskopischen Eigenschaft der Base nicht möglich, ihren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zu bestimmen. Das aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirte, im Exsiccator oder bei 115° getrocknete Chloroplatinat wurde analysirt. Es besitzt die Zusammensetzung des Imidazolderivates + 1 Mol. Wasser.

0.5207 g Sbst.: 0.1490 g Pt. — 0.2527 g Sbst.: 0.0735 g Pt.

$C_{15}H_{14}N_4O \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. 28.83. Gef. 28.62, 29.09.

$C_{15}H_{12}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. 29.62.

Das im Exsiccator getrocknete Nitrat des Methylendibenzimidazols, welches auch nach einstündigem Erhitzen auf 115° keine Gewichtsabnahme zeigte, hat dagegen normale Zusammensetzung:

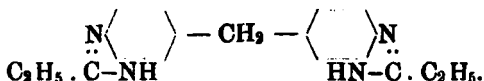
0.1811 g Sbst.: 0.3225 g  $CO_2$ , 0.0672 g  $H_2O$ . — 0.1805 g Sbst.: 35.1 ccm N (23°, 763 mm.)

$C_{15}H_{16}N_6O_7$ . Ber. C 45.88, H 4.11, N 21.47.

$C_{15}H_{14}N_6O_6$ . Ber. C 48.09, H 3.77, N 22.50.

Gef. » 48.57, » 4.15, » 22.17.

Di- $\mu$ -Aethylimidazol des Tetraamidodiphenylmethans,



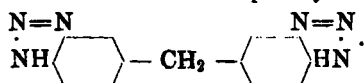
Die Tetraamidobase wurde mit Propionsäure in gleicher Weise wie mit Ameisensäure behandelt. Die Substanz, welche aus verdünntem Alkohol in dicken, farblosen Prismen krystallisirt, stellt im trocknen Zustande ein schweres, sandiges Pulver dar vom Schmp. 263—264°. In Alkohol und verdünnten Säuren ist es leicht löslich, während es selbst von starker Natronlauge beim Erhitzen kaum aufgenommen wird. Unlöslich ist die Verbindung in Wasser, Aceton, Aether, Benzol. Das Nitrat krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Zersetzungspunkt 212°. Das Platinsalz, hellgelbe, prismatische Krystalle, ist in Wasser unlöslich und wird in der Wärme von starker Salzsäure nur schwer gelöst. Das Di- $\mu$ -Aethylimidazol besitzt die normale Zusammensetzung:

I. 0.2314 g Sbst.: 0.6388 g  $CO_2$ , 0.1407 g  $H_2O$ . — II. 0.2007 g Sbst.: 31.1 ccm N (15°, 759 mm).

$C_{19}H_{20}N_4$ . Ber. C 74.92, H 6.62, N 18.45.

Gef. » 75.30, » 6.81, » 18.22.

## Diazimid aus Tetraamidodiphenylmethan,



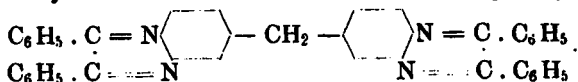
3 g der Base werden unter mässigem Erwärmen in 20 g 25-procentiger Schwefelsäure und 20 g Wasser gelöst. Die mit Eiswasser gekühlte Lösung verdünnt man noch mit 200 ccm Wasser und versetzt sie dann allmählich unter fortwährendem Umschütteln mit einer 10-procentigen, wässrigen Lösung von Natriumnitrit (2 Mol.-Gew.). Nach und nach scheiden sich, neben einem dunkeln Harze, weisse krystallinische Flocken aus. Schliesslich erhitzt man zum Sieden und kocht nach dem Zusatze von viel Thierkohle noch etwa zehn Minuten, filtrirt und fällt aus der Flüssigkeit mit Wasser eine röthlich gefärbte Substanz. Wird die schwefelsaure Lösung derselben mehrere Male auf diese Weise behandelt, so erhält man die Verbindung in völlig farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Aus der auf dem Filter zurückgebliebenen Schmiere kann durch mehrmaliges Kochen ihrer schwefelsauren Lösung mit Thierkohle noch reines Product gewonnen werden. Das Diazimid erweicht bei 150°, schmilzt bei 155° zu einer gelben, trüben Flüssigkeit, die bei etwa 230° klar wird und sich dann zersetzt.

I. 0.1290 g Sbst.: 0.2935 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1274 g Sbst.: 37.4 N (22° 754 mm).

C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> .	Ber. C 62.32,	H 4.03,	N 33.65.
	Gef. » 62.06,	» 3.90.	» 33.22.

Die Verbindung stellt eine schwache Base dar, welche in heisser verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löslich ist. Sie löst sich ferner in Natronlauge und wird aus der alkalischen Lösung in der Kälte durch verdünnte Säuren gefällt. Die Substanz ist unlöslich in Aether, Benzol, Aceton, schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

## Tetraphenyl-dichinoxalin des Tetraamido-di-phenylmethans.



Man löst 2 g der Tetraamidobase in 30 ccm Alkohol unter Erwärmen auf und fügt 4 g Benzil (2 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung hinzu. Schon nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines weissgelben, flockigen Niederschlages. Nach weiterem 1/2-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade filtrirt man heiss und kocht den Niederschlag mit wenig Eisessig aus. Das so erhaltene Product krystallisirt aus alkoholischem Chloroform oder Phenol in kurzen, zu garbenförmigen Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln aus. Die Verbindung schmilzt zwischen 245 und 247°. Sie ist un-

löslich in Wasser, Benzol, Aceton und fast unlöslich in Alkohol. Heisser Eisessig löst die Substanz gleichfalls nur schwierig. Chloroform und Phenol lösen sie, besonders in der Wärme, leicht. Der Körper hat die Eigenschaft einer Chinoxalinbase, indem er concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure eine intensive Rothfärbung ertheilt.

I. 0.1586 g Sbst.: 0.4953 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2069 g Sbst.: 18 ccm N (26°, 760 mm).

C <sub>41</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> .	Ber. C 85.36,	H 4.90,	N 9.74.
	Gef. » 85.19,	» 5.02,	» 9.74.

### 32. Friedrich Stolz: Ueber die sogenannten Isopyrazolderivate.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Vor Kurzem haben Bülow und Schlesinger in diesen Berichten<sup>1)</sup> einige aus Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester erhaltene Pyrazolderivate beschrieben, von denen sie annehmen, dass sie sich von einem bisher unbekannten Isopyrazol ableiten. Dieses Isopyrazol soll zum Pyrazol im gleichen Verhältnisse stehen wie Indazol zum Isindazol. Mir erscheint diese Annahme von Haus aus unwahrscheinlich, denn das freie Isindazol ist bis jetzt noch nicht entdeckt, und ich halte es für überaus wahrscheinlich, dass Indazol mit nicht substituirtem Isindazol identisch ist, gerade wie 3-Methylpyrazol mit 5-Methylpyrazol und 3-Phenylpyrazol mit 5-Phenylpyrazol identisch ist<sup>2)</sup>.

Von diesen Erwägungen ausgehend, unternahm ich es, die Beobachtungen von Bülow und Schlesinger einer Nachprüfung zu unterziehen, in der Hoffnung, eine andere Erklärung für die mitgetheilten Thatsachen zu finden. Dies ist mir auch gelungen durch die Beobachtung, dass die Bülow'sche »Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäure« bei vorsichtigem Erhitzen zunächst nur ein Molekül Kohlendioxyd abspaltet und in eine Phenylmethylpyrazolcarbonsäure von genau bekannter Constitution übergeht.

Der Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester kann, wie Bülow (l. c.) auseinandersetzt, nach zwei verschiedenen Schemata unter Abspaltung von Essigsäure in Phenylmethylpyrazoldicarbonsäureester übergehen; erstens unter Bildung von 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäureester, zweitens unter Bildung von 1-Phenyl-3-methylisopyrazol-4.5d-icarbonsäureester. Den ersten, näher liegenden Verlauf verwarf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2880 ff.

<sup>2)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 229, 188; 254. Diese Berichte 28, 696.