

400. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

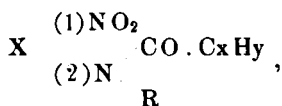
(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

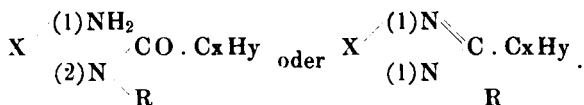
(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Abhandlung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich versucht, die Struktur der Anhydroverbindungen durch Darstellung der Dianhydroverbindungen aufzuklären, — doch bin ich auf diesem Wege zu keinem positiven Resultate gelangt. Glücklicher waren die Versuche die ich bald darauf, geleitet von folgendem Gedankengange, anstellte:

Würde es z. B. gelingen eine *o*-Nitro-acetamidoverbindung darzustellen, in der das Wasserstoffatom der acetylierten Amidogruppe durch irgend ein Alkyl R ersetzt ist:

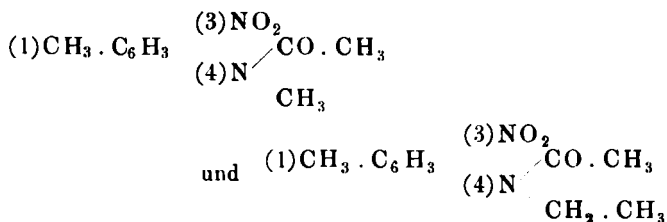


so müsste ein solcher Körper bei der Reduction entweder eine *o*-Amido- oder eine Anhydroverbindung liefern:



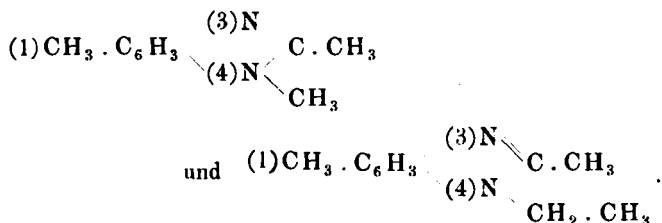
Die Entstehung einer Anhydroverbindung würde dann definitiv die Structur derselben entscheiden.

Dieses ist nun auch gelungen, unter Anwendung des von Ludwig Gattermann entdeckten *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidins und des *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidins. Diese Körper habe ich in Acetylderivate übergeführt

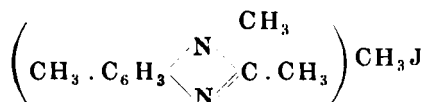


¹⁾ St. Niementowski, diese Berichte XIX, 715.

und aus ihnen durch die Reduction entstanden glatt die entsprechenden Anhydrobasen, deren Constitution unzweifelhaft folgende ist:



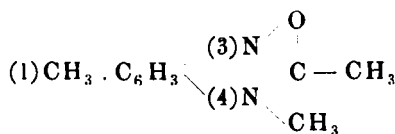
Es folgt daraus, dass in diesem Falle bei der Bildung der Anhydroverbindungen das Sauerstoffatom des Säureradicales mit zwei Wasserstoffatomen derselben Amidogruppe als Wasser austritt, und es wird dadurch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass der Vorgang bei der Reduction der alkylfreien Verbindung (des *m*-Nitro-*p*-acettoluids) ebenso vor sich geht. Den positiven Beweis dafür konnte ich indessen bisher nicht erbringen, da es mir nicht gelang, die alkylfreie Anhydrobase durch Methylierung in obigen Körper zu verwandeln. Es bildete sich nämlich bei der Behandlung des Aethenyldiamidotoluols mit Jodmethyl ein Jodmethylat des Methyläthyldiamidotoluols:



das ich in die methyilirte Base nicht verwandeln konnte, und dessen Eigenschaften auch nicht zu einem vergleichenden Studium mit dem Jodmethylat der methyilirten Base einluden.

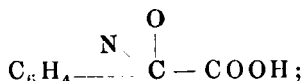
Dieses bildet den einen Theil meiner Untersuchungen; in einem anderen befindet sich die Beschreibung eines Körpers, der bei der Reduction des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids neben dem Methyläthyldiamidotoluol entsteht, und der als erster Repräsentant einer neuen Körperklasse erkannt wurde. Er unterscheidet sich vom Methyläthyldiamidotoluol durch ein Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff, und ich habe ihn deswegen mit dem Namen Oxymethyläthyldiamidotoluol belegt.

Das Oxymethyläthyldiamidotoluol besitzt wahrscheinlich die Constitution



und es zeigt somit in der Art der Bindung des Sauerstoffatoms ge-

wisse Analogie mit der von A. Schillinger und S. Wleügel¹⁾ beschriebenen Anthroxansäure:

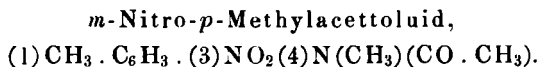


in den Eigenschaften weicht es indessen von seinem Analogen gänzlich ab.

Auffallend ist es, dass man die Bildung derartiger Oxykörper bei der Reduction der *o*-Nitro-acetamidoverbindungen noch nie beobachtet hat — ich hoffe aber, dass es mir gelingen wird, ausgehend von fertigen Anhydrobasen zu dieser neuen Körperklasse zu gelangen. Versuche in dieser Richtung, theilweise schon mit günstigem Resultate, sind im Gange.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass Versuche schon seit längerer Zeit im Gange sind, die darüber entscheiden sollen, ob solche isomere Anhydroverbindungen existenzfähig sind, die sich von einander unterscheiden durch wechselnde Stellung des Stickstoffatoms und der Amidogruppe (resp. wie z. B. im Methyläthyldiamidotoluol der substituirten Imidgruppe) gegenüber den anderen im Benzolkern enthaltenen Substituenten; — doch sind diese Untersuchungen wegen der Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials, des *m*-Toluidins nämlich, noch immer verbunden ist, wenig vorgeschritten, und beschränken sich zur Zeit auf die Darstellung des *m*-Formtoluids und einiger von demselben derivirender Körper.

In folgendem die experimentellen Resultate:



Das *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidin wurde nach den Angaben von L. Gattermann²⁾ dargestellt.

Die Röhren können ohne Gefahr des Zerplatzens mit je 25 g *m*-Nitro-*p*-Toluidin und den entsprechenden Mengen an Methyljodid und Methylalkohol beschickt werden. Die Ausbeute an reinem *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidin ist keine besonders günstige, — sie beträgt fast nie mehr als 50 pCt. der Theorie.

Behufs Acetylirung wurde das *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidin mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Es resultirt eine dickliche braun gefärbte Flüssigkeit, aus der auch bei mehrwöchentlichem Stehen nichts auskrystallisirt. Sie wurde somit aus einer geräumigen Retorte

¹⁾ A. Schillinger und S. Wleügel, diese Berichte XVI, 2224.

²⁾ Ludwig Gattermann, diese Berichte XVIII, 1482.

destillirt. Dabei ging zuerst Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid über, dann steigt der Quecksilberfaden des Thermometers ziemlich rasch, bei etwa 280° geräth der Retorteninhalt unter Entwicklung gelber Dämpfe in heftiges Sieden und es condensirt sich in der Vorlage *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluid und Wasser. Bei etwa 300° geht das meiste über. Der Retorteninhalt wird immer zäher und dunkler, und es hinterbleibt schliesslich eine schwarze, pechartige Masse, aus der schon nichts mehr vom Acetylderivate gewonnen werden kann.

Der von etwa 250° C. gesammelte Antheil, der ein pomeranzen-gelbes, dickes Oel vom eigenthümlichen, entfernt nach Chinolinbasen erinnernden Geruche vorstellt, wurde nun in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt nach dem Verjagen des Aethers im luftverdünnten Raume destillirt.

Bei einem Drucke von 270 mm ging das meiste bei 250 — 255° C. über. Beim Reiben mit dem Glasstabe erstarren die Destillate zu hübsch ausgebildeten kleinen Platten, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Aether bei circa 64° C. schmolzen.

Bei den Analysen wurden Zahlen erhalten, die die erwartete Zusammensetzung bestätigten.

I. 0.2489 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.5270 g Kohlensäure und 0.1417 g Wasser.

II. 0.1424 g Substanz gaben 16.8 ccm feuchten Stickstoffs bei 5° C. und 708 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2$	für CH_3COCH_3
C	57.74	—	57.69 pCt.	
H	6.32	—	5.76 „	
N	—	13.43	13.46 „	

Das *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluid wird von allen indifferenten Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen. Es ist in concentrirten Mineralsäuren z. B. in concentrirter Salzsäure, leicht unter Wärmeentwicklung löslich, doch wird es aus diesen Lösungen schon auf Zusatz von Wasser wieder unverändert als gelbes Oel abgeschieden.

Seine alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung einen gelben krystallinischen Niederschlag des pikrinsauren Salzes, das im Gegensatz zu den Salzen der anorganischen Säuren durch seine Beständigkeit ausgezeichnet ist. Es schmilzt bei 210 bis 212° C. unter Zersetzung.

Reduction des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids.

Da die Reindarstellung des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids ziemlich umständlich und mit grossen Verlusten verbunden ist, so habe

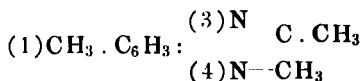
ich immer zur Reduction das beim Kochen des *m*-Nitro-*p*-Methyltoluidins mit Essigsäureanhydrid resultirende rohe Oel angewandt. Dasselbe wurde langsam und abwechselnd mit concentrirter Salzsäure und Zinn versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung vollzieht sich die Reduction von selbst, es ist sogar zweckmässig, mit fliessendem Wasser zu kühlen. Unbekümmert um das sich ausscheidende Zinndoppelsalz verdünnt man dann das Reactionsproduct mit viel Wasser, fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat vom Zinnsulfid ein. Beim Abkühlen erstarrt dasselbe zu einem Krystallbrei des Chlorhydrates. Dasselbe wurde in kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und durch überschüssige Natronlauge wurden die Basen in feinen weissen Nadeln ausgefällt.

Das lästige Arbeiten mit Schwefelwasserstoff kann man auch umgehen und die Basen durch einen recht grossen Ueberschuss von Natronlauge direct aus der Lösung der Zinndoppelsalze ausfällen.

Das auf eine oder die andere Weise gewonnene Basengemenge wurde auf Porzellantellern getrocknet und durch siedendes Benzol in zwei Theile zerlegt.

Der in Benzol leicht lösliche Theil bestand aus:

Methyläthyldiamidotoluol,



Zur Analyse wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus Benzol oder aus Aether und zweimaliges Sublimiren gereinigt. Er verbrennt sehr schwer; die vielen unter Anwendung von Kupferoxyd ausgeführten Analysen ergaben durchgehend einen manchmal bis zu 5 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Erst mit Bleichromat gelang es, richtige Zahlen zu bekommen.

I. 0.1963 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0.5385 g Kohlen- säure und 0.1438 g Wasser.

II. 0.0890 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei 16° C. und 710 mm Barometerstand.

Gefunden		II.	Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} - \text{CH}_3 \end{array}$
I.			
C	74.81	—	75.00 pCt.
H	8.13	—	7.50 »
N	—	17.11	17.50 »

Das Methyläthyldiamidotoluol zeichnet sich durch seine grosse Sublimationsfähigkeit aus. Zwischen zwei Uhrgläsern im Trockenschrank bei 110° C. suslimirte es in Würfeln. Dagegen unter ge-

wöhnlichen Bedingungen erhält man es in langen, schmalen Blättchen oder Nadeln, die sich manchmal zu federbartartigen Gebilden vereinigen.

Seine Dämpfe reizen zum Niesen und Husten.

Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz liegt bei 142°C ., durch Umkrystallisiren wird er herabgedrückt.

Das Methyläthyldiamidotoluol ist in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether sehr leicht löslich, auch in siedendem Wasser und im Petroläther.

Mit Eisenchlorid färbt sich seine wässrige Lösung beim Erhitzen röthlich.

In alkoholischem Ammoniak löst es sich mit bläulicher Fluorescenz auf.

Durch concentrirte Salzsäure wird es auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° nicht gespalten.

Salzsaures Salz $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{aq}$. Derbe Nadeln. In Wasser leicht löslich. Enthält ein halbes Molekül Krystallwasser, dass bei 100° entweicht.

I. 0.3498 g Substanz (exsiccator trocken) verloren bei 100° 0.0151 g Wasser.

II. 0.3347 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0.2423 g Chlorsilber.

			$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{aq} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Gefunden (I)		Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$	
Wasser	4.31		4.37 pCt.
	Gefunden (II)		Ber. für das wasserfreie Salz
Chlor	17.86		18.06 pCt.

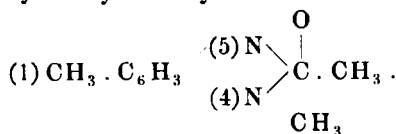
Platindoppelsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Krystallisirt besonders hübsch beim Versetzen der heissen wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit einer ebensolchen Lösung von Platinchlorid, in hellgelben, glänzenden, rhombischen Täfelchen. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt und zersetzt es sich von $234\text{--}244^{\circ}\text{C}$.

0.1428 g Substanz (bei 100°C . getrocknet) hinterliessen beim Glühen 0.0380 g Platin.

			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl} \end{array}$
Gefunden		Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$	
Platin	26.61		26.61 pCt.

Der in Benzol schwer lösliche Theil des Reductionsproductes des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids bestand aus:

Oxymethyläthylenyldiamidotoluol,



Dasselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder verdünntem Alkohol gereinigt. Es scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in prächtigen, zolllangen Nadeln aus, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° C. entweichen.

Aehnlich dem Methyläthylenyldiamidotoluol muss auch dieser Körper mit chromsaurem Blei verbrannt werden, wenn man richtige Zahlen für den Kohlenstoff bekommen will.

I. 0.2022 g Substanz (exsiccator-trocken) verloren bei 100° 0.0336 g Wasser.

II. 0.5806 g Substanz verloren bei 100° C. 0.1019 g Wasser.

III. 0.2289 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.4741 g Kohlensäure und 0.1636 g Wasser.

IV. 0.1197 g Substanz gaben 14.0 ccm Stickstoff bei 14° C. und 722 mm Barometerstand.

V. 0.2635 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.6459 g Kohlensäure und 0.1647 g Wasser.

					Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	
	I.	Gefunden II.	III.	IV.		
H_2O	16.61	17.55	—	—	16.98	pCt.
C	—	—	56.48	—	56.60	»
H	—	—	7.90	—	7.54	»
N	—	—	—	13.06	13.20	»

	Gefunden V.	Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	
C	66.85	67.04	pCt.
H	6.94	6.81	»

Das Oxymethyläthylenyldiamidotoluol schmilzt bei 163° C.

Es ist in siedendem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, weniger löslich in siedendem Benzol und Petroläther, fast unlöslich in gewöhnlichem Aether.

Bei achtstündigem Erhitzen auf 180° C. mit concentrirter Salzsäure erlitt der Körper keine Veränderung, ebenso beständig erwies er sich gegen kochende alkoholische Kalilauge.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl$. Krystallisirt in schneeweissen, glänzenden, platten Nadeln, die in Wasser, besonders in der Wärme, sehr leicht löslich sind.

Eine Chlorbestimmung ergab die von der Theorie geforderten Zahlen:

0.3032 g Substanz gaben 0.2047 g Chlorsilber.

		Berechnet
		CH_3
		N
	für $CH_3 \cdot C_6H_5$	\diagdown N
Gefunden		$C \cdot CH_3 \cdot HCl$
		O
Chlor	16.70	16.70 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Fällt beim Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in gelben, zu Rosetten vereinigten Blättern. Es schmilzt und zersetzt sich bei $220^\circ C$. In siedendem Wasser ist es schwer löslich, etwas leichter in siedendem Alkohol.

0.1833 g Substanz (bei $105^\circ C$. getrocknet) hinterliessen 0.0461 g Platin.

		Berechnet
		CH_3
		N
	für $(CH_3 \cdot C_6H_5$	\diagdown N
Gefunden		$C \cdot CH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$
		O
Platin	25.15	25.49 pCt.

Als erster Repräsentant einer neuen Körperklasse lud das Oxymethyläthyldiamidotoluol zu einer ausführlicheren Untersuchung ein. Manche von den angestellten Versuchen haben auch in der That zur Erkenntniss charakteristischer Merkmale des neuen Körpers geführt, — doch scheiterten wieder viele andere an der geringen Reactionsfähigkeit desselben.

Wie schon erwähnt, zeichnet sich das Oxymethyläthyldiamidotoluol durch seine grosse Beständigkeit sowohl gegen concentrirte Salzsäure, wie auch gegen alkoholische Kalilauge aus.

Ebenso beständig erwies es sich gegen Erwärmen gegen reducirende Mittel, man kann es z. B. stundenlang mit Zinn und concentrirter Salzsäure kochen, ohne irgend welche Veränderung herbeizuführen.

Weniger widerstandsfähig erwies sich das Oxymethyläthyldiamidotoluol gegen höhere Wärmegrade. Erhitzt man es nämlich für sich in einem Reagenzrohr über freier Flamme, so schmilzt es zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, um dann, bei weiterer Steigerung der Temperatur, auf einmal lebhaft zu verpuffen. Als Producte dieser momentanen Umsetzung erscheinen am Boden des Reagenzrohrs ein

dieckliches, braungelbes, noch nicht näher untersuchtes Oel von basischen Eigenschaften, und an den Wänden ein weisser Anflug eines Sublimates, welches als Methyläthyldiamidotoluol erkannt wurde.

Glatter und ohne Bildung der Nebenproducte gelingt die Ueberführung in Methyläthyldiamidotoluol, wenn man den Oxykörper mit Zinkstaub innig zusammengerieben der Destillation unterwirft. Doch es sind nicht, wie man vermuthen könnte, die reducirenden Eigenschaften des Zinkstaubs, die die Umwandlung begünstigen, denn auch bei Anwendung von Natronkalk habe ich dasselbe Resultat erzielt, es handelt sich hier somit nur um die Vertheilung des verpuffenden Körpers auf eine grössere Masse, wodurch der Verlauf der Reaction gemildert wird.

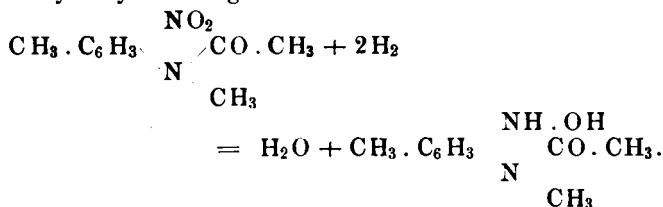
In demselben Sinne wirkt auf Oxymethyläthyldiamidotoluol Essigsäureanhydrid, mit welchem ich zwei Versuche angestellt habe. Im ersten Falle wurde die Röhre 10 Stunden lang auf 160° C. erhitzt, im zweiten ebenso lange auf 100° C. Die Röhren öffneten sich ohne Druck. Der Röhreninhalt wurde in Aether aufgenommen, welcher geringe Mengen unlöslicher, schwarzer, harzartiger Verunreinigungen (besonders bei dem auf 160° erhitzten Rohr) ausfällt, von denen abfiltrirt wurde, — dann wurde der Aether abdestillirt und auf dem Wasserbade das überschüssige Essigsäureanhydrid verjagt. Beim Erkalten krystallisirten dann in erstem Falle strohgelbe, unregelmässig begrenzte Platten, im zweiten Falle durchsichtige, lebhaft glänzende Tafeln, die noch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Der geringen Menge halber, die mir zur Verfügung stand, konnten diese Körper der Analyse nicht unterworfen werden, doch sind die beiden, trotz ihres verschiedenen Aussehens, offenbar nichts anderes, als Acetate (von vielleicht verschiedenem Krystallwassergehalte) eines und desselben Methyläthyldiamidotoluols, denn durch Natronlauge wurde aus ihnen dieser scharf charakterisirte Körper mit Leichtigkeit in Freiheit gesetzt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich diese Abspaltung des Sauerstoffatoms durch Essigsäureanhydrid auch schon in offenen Gefässen und in bei weitem kürzerer Zeit, als dies bei meinen Versuchen der Fall war, bewerkstelligen lassen würde. Worauf aber diese eigenthümliche Wirkung des Essigsäureanhydrids beruht, bleibt unaufgeklärt, sie scheint nämlich nicht durch die wasserentziehenden Eigenschaften des Anhydrids herbeigeführt zu sein, denn gegen andere wasserentziehende Mittel bleibt Oxymethyläthyldiamidotoluol intact, so z. B. habe ich es den ganzen Tag mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt und habe dann das meiste Oxymethyläthyldiamidotoluol unverändert wiedergewinnen können.

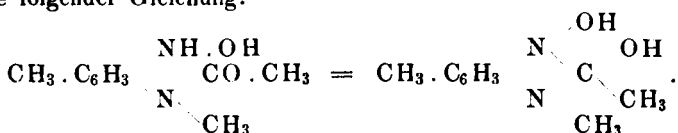
Was nun schliesslich die Bildung des Oxymethyläthyldiamidotoluols bei der Reduction des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids anbelangt,

so kann man sich dieselbe unter Annahme folgender Uebergangsstadien am besten erklären:

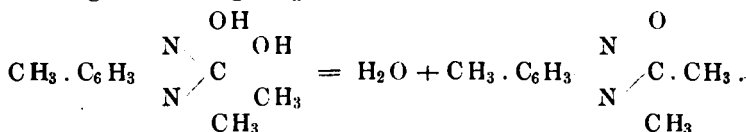
Die Nitrogruppe des *m*-Nitro-*p*-Methylacettoluids wird zuerst zu einem hydroxylaminartigen Reste reducirt:



Sodann findet zwischen dieser $\text{NH} \cdot \text{OH}$ -gruppe und der Acetylgruppe des anderen Aminrestes eine moleculare Umlagerung statt, im Sinne folgender Gleichung:

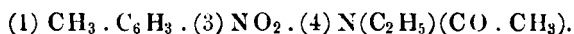


Endlich spaltet sich aus den beiden benachbarten Hydroxylgruppen ein Molekül Wasser ab, wodurch zwischen einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom vermittelt des übrigbleibenden Sauerstoffatoms eine lactonartige Verkettung hergestellt wird:



Indessen ist der Vorgang in der Wirklichkeit wahrscheinlich bei weitem complicirter. Unter Annahme dieser Deutung der Reaction kann man sich nämlich nicht erklären, warum neben der Bildung des Oxyethyläthyldiamidotoluols immer auch die des Methyläthyldiamidotoluols parallel verläuft, so dass in keinem Falle eine wesentliche Aenderung in dem Verhältniss der Ausbeuten an beiden Bestandtheilen des Reactionsproductes bemerkt werden konnte. Man würde auch weiter nach den eigentlichen Ursachen und Bedingungen, die die Reduction der *o*-Nitroacetamidokörper zu Oxyanhydroverbindungen herbeiführen, nachforschen müssen, und nämlich vor allem versuchen, ob dabei die Gegenwart des Essigsäureanhydrids und der Essigsäure selbst irgend eine Rolle spielt.

m-Nitro-*p*-Aethylacettoluid,



In Bezug auf die Darstellung des *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidins kann ich die Angaben von Ludwig Gattermann im wesentlichen

bestätigen. Nur habe ich es zweckmässiger gefunden, anstatt Aethyljodid, Aethylbromid anzuwenden, sowohl der Billigkeit desselben, wie auch des glatteren Verlaufes der Reaction wegen. Die Beschickung der Röhren bleibt, was die Maximalmengen des anzuwendenden Nitrotoluidins anbetrifft, der beim Nitromethyltoluidin erprobten gleich. Die Ausbeuten sind wesentlich besser als bei jenem, man bekommt ohne besondere Mühe 90 pCt. der Theorie.

Die Acetylirung des *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidins geschah in derselben Weise wie bei dem entsprechenden Methylderivate.

Das *m*-Nitro-*p*-Aethylacettoluid siedet bei einem Drucke von 150 mm bei 245—250° C. Es wird auch bei mehrmonatlichem Stehen nicht fest, im übrigen Verhalten gleicht es völlig dem Eingangs besprochenen Methylderivate. Mit Wasserdämpfen ist es sehr schwer flüchtig. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure kann die Acetylgruppe leicht herausgenommen werden.

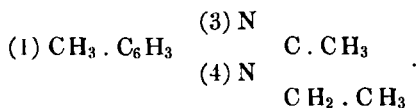
I. 0.2765 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0.5936 g Kohlensäure und 0.1544 g Wasser.

II. 0.1475 g Substanz gaben 16.7 cem Stickstoff bei 13.5° C. und 724 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$	
	I.	II.		NO_2 CO . CH ₃ N CH ₂ . CH ₃
C	59.27	—	59.46	pCt.
H	6.20	—	6.30	»
N	—	12.68	12.61	»

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des *m*-Nitro-*p*-Aethylacettoluids mit alkoholischer Pikrinsäurelösung entsteht sofort ein dicker, hellgelber Niederschlag des pikrinsauren Salzes. Dasselbe besitzt aber, wie aus den vielen Analysen, die ich von diesem Körper gemacht habe, hervorgeht, keine constante Zusammensetzung.

Aethyläthylenyldiamidotoluol,



Das beschriebene *m*-Nitro-*p*-Aethylacettoluid wird in 50 pCt. Essigsäure gelöst, portionenweise mit Zinkstaub versetzt, und auf dem Wasserbade erhitzt. Im ersten Augenblicke erstarrt das Ganze zu einem kupferfarbigen Krystallbrei, der sich aber sofort wieder auflöst unter dem Uebergang der Farbe in's grüne. Es wurde dann noch so lange erhitzt bis die grüne Farbe verschwunden ist, und die Lösung nur noch schwach gefärbt ist, wobei auch schon die reichliche Entwicklung des Wasserstoffes anzeigt, dass die Reduction beendet ist.

Die Lösung wurde von überschüssigem Zinkstaub filtrirt und nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht. Aether entzieht derselben leicht die freie Base, die nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Aethers, der Destillation unterworfen, bei $290-300^{\circ}$ unverändert übergeht. In der Vorlage erstarren gewöhnlich die Destillate gleich oder nach kurzem Stehen zu einem festen Krystallkuchen, der durch Aufstreichen auf poröses Porcellan von anhängendem Oel befreit werden kann. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus niedrig siedenden Patien des Petroläthers bekommt man den Körper in langen, schneeweissen Nadeln, die indess noch keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Sie erweichen nämlich schon bei 75° , ganz geschmolzen sind sie erst bei 81° C. Hübner giebt dagegen für das von H. Kronberg und Tubbe¹⁾ durch Aethylierung des Aethenyldiamidotoluols dargestellte Aethyläthyldiamidotoluol, den Schmelzpunkt 93° C. an. Dennoch wurden bei den Analysen Zahlen erhalten, die annähernd mit den vom Aethyläthyldiamidotoluol verlangten stimmen:

I. 0.1989 g Substanz (exsiccator trocken) mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0.5422 g Kohlensäure und 0.1472 g Wasser.

II. 0.1343 g Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 18.6 ccm Stickstoff bei 4° C und 709 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet	
			für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$	CH_2CH_3 N C. CH_3
	I.	II.		
C	74.34	—	75.86	pCt.
H	8.22	—	8.05	»
N	—	15.87	16.09	»

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, aus Alkohol krystallisirt er erst bei völligem Verdunsten desselben und dann auch in strahlig gruppirten Nadeln, nicht aber in Tafeln, wie ihn Kronberg und Tubbe erhalten haben. Diese Abweichungen von den Hübner'schen Angaben kann ich nur durch geringe, schwer zu entfernende Beimengungen von Oxyäthyläthyldiamidotoluol, das wahrscheinlich bei dieser Art der Reduction in untergeordneter Menge entsteht, erklären, den zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt auf die Schwerbrennlichkeit der Substanz zurückführen.

Das chlorwasserstoffsäure Salz trocknet im Exsiccator zu einer gummiartigen Masse ein, die an der Luft zerfliesst.

Das Platindoppelsalz darzustellen gelang nicht, die Base scheint dabei eine Oxydation zu erleiden.

¹⁾ H. Hübner, Ann. Chem. Pharm. 210, 252.

Mit Mercurichlorid gab die salzsaure Lösung der Base ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Von einer Analyse desselben wurde aber abgesehen, da es sich beim Umkrystallisiren theilweise zersetzte.

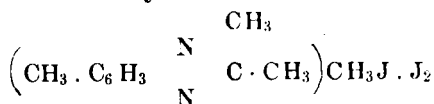
Nur mit Pikrinsäure erhielt ich ein krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches Salz, das zur Analyse gelangte:

0.0941 g Substanz, bei 110° C. getrocknet, gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 8° C. und 729 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$
N	16.88	17.37 pCt.

Methylierung des Aethenyldiamidotoluols.

Je 5 g reinen Aethenyldiamidotoluols mit 20 g Methyljodid und gleichem Volumen Methylalkohol erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren auf 120—130° C. zehn Stunden lang. Die Röhren sind mit einer grau-weissen Krystallmasse erfüllt, die hier und da von fast schwarzen, stark glänzenden, prismatischen Krystallen durchsetzt ist; sie öffneten sich unter schwachem Druck. Das überschüssige Methyljodid und den Methylalkohol verjagt man durch Erwärmen im Wasserbade, löst den Rückstand in heissem Wasser und filtrirt. Auf dem Filter bleiben die in geringer Menge gebildeten, schwarzen Kryställchen zurück, die höchstwahrscheinlich ein Trijodid von der Formel

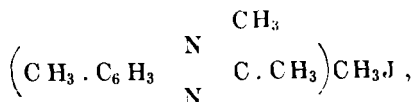


vorstellen, und aus dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten grosse, graue Platten und Blätter des

Jodwasserstoffsäuren Salzes des Methyläthenyldiamidotoluols.

Man reinigt dieses Salz zweckmässig durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem es leicht löslich ist.

Durch Natronlauge wird aus diesem Salze das Jodmethylat des Methyläthenyldiamidotoluols,



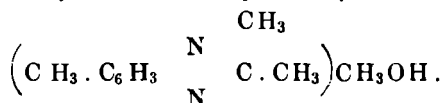
in Freiheit gesetzt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kurzen, zu Drusen vereinigten Nadelchen, die bei 221° C. schmelzen.

0.1183 g Substanz gaben 9.25 ccm feuchten Stickstoff bei 6.5 C. und 723 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$
Stickstoff	9.07	9.65 pCt.

Das Jodmethylat ist in siedendem Alkohol und Wasser leicht löslich, sehr schwer löst es sich in siedendem Chloroform, ganz unlöslich ist es in Aether und Benzol.

Hydroxymethylat des Methyläthyldiamidotoluols,



Erhitzt man das beschriebene Jodmethylat oder dessen jodwasserstoffsäures Salz einige Zeit mit starker Kalilauge im Wasserbade, so scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel aus, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen auf porösem Porzellan aus einem Fractionskölbchen einige Male destillirt. Man würde erwarten sollen, dass dabei unter Abspaltung des Methylalkohols das Methyläthyldiamidotoluol gebildet wird — indessen, wie die Analysen der noch aus wässrigem Alkohol umkrystallisirten Substanz zeigen, erlitt die Ammoniumbase bei diesen wiederholten Destillationen keine Veränderung:

I. 0.2672 g Substanz (lufttrocken) gaben (mit chromsaurem Blei verbrannt) 0.6751 g Kohlensäure und 0.1950 g Wasser.

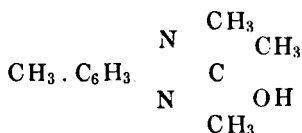
II. 0.1546 g Substanz (lufttrocken) gaben 18.9 ccm Stickstoff bei 10°C . und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_{10}H_{12}N_2 \cdot CH_3OH$
C	68.90	—	68.75 pCt.
H	8.10	—	8.33 »
N	—	13.80	14.58 »

Aus einer alkoholischen Lösung, die man in der Wärme mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt hat, krystallisirt die Ammoniumbase in weissen, äusserst dünnen Blättchen. Dieselben besaßen keinen scharfen Schmelzpunkt, sie erweichen, im Capillarrohr erhitzt, schon bei 115°C ., vollständig geschmolzen sind sie erst bei 135°C .

Das Hydroxymethylat des Methyläthyldiamidotoluols ist eine starke Base, die in Säuren äusserst leicht löslich ist, dagegen in Alkalien, auch in den concentrirtesten, sich nicht auflöst. In siedendem Wasser löslich, unlöslich in kaltem. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist der Körper schon in der Kälte sehr leicht löslich, — etwas schwieriger löst er sich in Petroläther auf.

Von der concentrirten Salzsäure wird der Körper weder bei längerem Kochen, noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr gespalten. Diese grosse Beständigkeit (sowohl beim Erhitzen für sich, wie auch gegen Säuren), die bei einer Ammoniumbase auffallend ist, bringt den Gedanken nahe, dass dem Körper vielleicht folgende Structurformel zukommt:



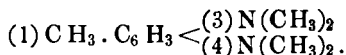
Es wird vielleicht gelingen, durch weitere experimentelle Untersuchungen diese Frage zu entscheiden.

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst aus völlig eingedampften Lösungen in äusserst spitzen Rhomboëdern und deren spindelförmigen Aggregaten.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Versetzen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in undeutlich ausgebildeten, concentrisch gruppirten Blättern aus.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, lebhaft glänzenden, verfilzten Nadeln, die bei 110—112° C. schmelzen. In siedendem Wasser und Alkohol ist es mässig leicht löslich.

Tetramethyldiamidotoluol,



Als bei einem Methylierungsversuche ein unreines, offenbar viel Toluylendiamin enthaltendes Aethenyldiamidotoluol angewandt wurde, erhielt ich nach der Behandlung des Röhreninhaltes mit kochender Kalilauge ein leichtes, auf der Oberfläche der Reaktionsmasse schwimmendes Oel von eigenthümlichem, stark basischem Geruche, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen es leicht flüchtig ist, gereinigt. Die ätherischen Auszüge der wässerigen Destillate wurden mit Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Abdampfen des Aethers zurückbleibende Liquidum fractionirt. Von 220—230° geht Alles über. Nach wiederholtem Fractioniren wurde der grösste Theil als eine von 224.5—225.5° C. (bei 717 mm Barometerstand) siedende Fraction ausgesondert. Die Analysen dieser Fraction ergaben die für das Tetramethyldiamidotoluol geforderten Zahlen:

I. 0.1975 g Substanz (mit chromsaurem Blei verbrannt) gaben 0.5323 g Kohlensäure und 0.1918 g Wasser.

II. 0.1085 g Substanz gaben 15.2 ccm Stickstoff bei 10° C. und 715 mm Barometerstand.

	Gefunden		Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$
	I.	II.	
C	73.50	—	74.15 pCt.
A	10.84	—	10.11 „
N	—	15.77	15.74 „

Das Tetramethyldiamidotoluol stellt ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum dar, von stark basischem Geruche, das bei 224.5 bis 225.5° C. (uncorr.) bei 717 mm Barometerstand siedet.

Mit allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht mischbar. Wasser löst es nur in sehr geringen Quantitäten auf. An der Luft verändert es sich nicht.

Seine wässrige Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, färbt sich in der Kälte nicht, so wie man aber die Flüssigkeit auf etwa 40—50° erwärmt hat, nimmt sie rapid eine rothe Färbung an, die immer intensiver wird, schnell in's Dunkelkirschrothe übergeht, und schliesslich missfarbig und braun wird. Ganz analoge Farbenübergänge verursacht auch das Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung des Tetramethyldiamidotoluols.

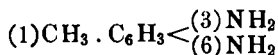
Eine Lösung des Tetramethyldiamidotoluols in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Zusatz von ein paar Tropfen concentrirter Salpetersäure intensiv roth.

Das Platindoppelsalz des Tetramethyldiamidotoluols sah nicht einheitlich aus. Neben langen, scharf zugespitzten Spiessen erscheinen rectanguläre und rhombische Tafeln.

Das Pikrat krystallisirt aus alkoholischer Lösung der beiden Componenten in hexagonalen, gelben Tafeln.

Das Mercurichloriddoppelsalz. Die salzsaure Lösung des Tetramethyldiamidotoluols giebt mit Mercurichlord eine weisse, ölige Trübung. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Haufwerk baumförmig verästelter Aggregate aus, die sich aus langen Spiessen zusammensetzen.

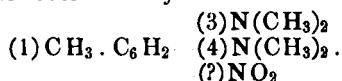
Von Tetramethyldiamidotoluolen war bis jetzt nur ein einziges bekannt, nämlich das von C. Wurster und C. Riedel¹⁾ aus Nitrosodimethylmetatoluidin dargestellte, bei circa 260° C. siedende. Demselben liegt aber wahrscheinlich ein *p*-Toluylendiamin von der Constitution



zu Grunde, und es unterscheidet sich auch deutlich in seinen Eigenschaften und Reactionen von dem von mir beschriebenen.

¹⁾ C. Wurster und C. Riedel, diese Berichte XII, 1802.

Nitrotetramethyldiamidotoluol,



Die ersten Tropfen einer Natriumnitritlösung bringen in essigsaurer Lösung des Tetramethyldiamidotoluols eine gelbe Färbung hervor. Bei weiterem Zusatz des Nitrits wird die Farbe der Flüssigkeit röthlich, dann fängt die Entwicklung des Stickoxydes an und gleichzeitig wird die Flüssigkeit trübe in Folge der Ausscheidung eines braungelben Oeles, welches bald zu gelben mikroskopischen, in mehreren Schichten übereinander gelagerten Tafeln erstarrt. Nachdem das Natriumnitrit keine Trübung mehr hervorbringt, hört man mit dem weiteren Zusatz desselben auf, und überlässt die Flüssigkeit bis zur völligen Klärung der Ruhe. Das ausgeschiedene Product wird dann auf das Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, und nach dem Austrocknen aus Petroläther umkrystallisirt. Es scheidet sich in gut ausgebildeten hexagonalen Säulen aus.

I. 0.2309 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.4996 g Kohlensäure und 0.1695 g Wasser.

II. 0.1346 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 22.4 ccm Stickstoff bei 16° C. und 721 mm Barometerstand.

	Gefunden		Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	
	I.	II.		
C	59.01	—	59.19	pCt.
H	8.15	—	7.62	»
N	—	18.40	18.83	»

Das Resultat der Analysen war ziemlich unerwartet. Ich hoffte nämlich, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyldiamidotoluol, analog dem von C. Wurster und E. Schobig¹⁾ bei dem Tetramethyldiamidobenzol beobachteten Vorgang, unter Abspaltung einer Methylgruppe ein Nitrosamin des Trimethyldiamidotoluols entstünde. Dagegen fand hier eine einfache Nitrirung statt, unter Bildung eines Mono-Nitrotetramethyldiamidotoluols.

Der neue Körper sintert zusammen bei 55° C., schmilzt bei 63° C. In Benzol, Alkohol und Aether ist er leicht löslich, etwas schwieriger löst er sich in Petroläther auf. Unter heissem Wasser schmilzt er zu einem Oel und löst sich darin auch in der Siedehitze sehr wenig. Er hat noch basische Eigenschaften; in Salzsäure löst er sich leicht auf, völlig unlöslich ist er dagegen in Ammoniak und in der Natronlauge.

In Phenol löst er sich mit rother Farbe auf. Zusatz von Schwefelsäure bringt nur eine ganz schwache Lilafärbung hervor — ein Beweis, dass keine Nitrosogruppe vorhanden ist.

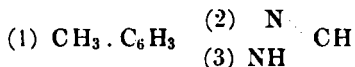
¹⁾ C. Wurster und E. Schobig, diese Berichte XII, 1807.

Das Nitrotetramethyldiamidotoluol besitzt einen charakteristischen angenehmen Geruch.

Aus mehreren Gründen, auf die ich hier näher nicht eingehen kann, bietet das Studium der isomeren Anhydroverbindungen grosses Interesse.

Es sind nun bis jetzt in der Reihe des Toluols nur die Abkömmlinge des *m-p*-Toluyldiamins ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) ausführlich untersucht worden, — von den vom *o-m*-Toluyldiamin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 3$) derivirenden Anhydroverbindungen ist bis jetzt nur eine einzige bekannt, das von H. Hübner und R. Schüpphaus auf Umwegen dargestellte Formanhydroisodiamidotoluol, welches sich in der letzten in diesen Berichten von Hübner publicirten Arbeit, beschrieben findet¹⁾. Aus dieser Arbeit kann man aber nicht ersehen, welche Structurformel diesem Formanhydroisodiamidotoluol zugeschrieben werden soll, denn es ist durch Einwirkung der Säure auf das Diamin selbst dargestellt worden. Um darüber eine Entscheidung zu treffen, war es nöthig von einem der beiden dieser Reihen der Anhydrobasen entsprechenden Nitrotoluidine ausgehend, die Darstellung einer Methenylanhydrobase durchzuführen. Dem auf diesem Wege entstehenden Methenyldiamidotoluol würde man schon eine bestimmte Constitution zuschreiben können, und man würde es zum Vergleich mit dem von Hübner und Schüpphaus dargestellten benutzen können. Es würde mit demselben entweder identisch oder isomer sein müssen. In dem letzteren Falle würde auch die Aufgabe der Darstellung isomerer, von demselben *o*-Diamin derivirender Anhydroverbindungen gelöst sein.

Von diesem Gedanken geleitet unternahm ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Maryan Obrembski die Darstellung des Formmetatoluids. Durch Nitrirung desselben hofften wir zu einem *o*-Nitro-Formmetatoluid ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NHCOH} = 1 : 2 : 3$) gelangen zu können, und durch Reduction desselben ein Methenyldiamidotoluol von der Constitution



darstellen zu können.

Unsere Versuche in dieser Richtung waren aber erfolglos und sie wurden auch vorläufig, wegen des bald darauf erfolgten Abganges Dr. M. Obrembski's aus hiesigem Laboratorium, nicht weiter fortgesetzt. Dagegen beobachteten wir, dass beim Erhitzen des Formmetatoluids für sich ganz analog dem beim Formorthotoluid von Ladenburg²⁾ beobachteten Vorgang, die Bildung des Methenyldi-*m*-tolylamidins stattfindet.

¹⁾ H. Hübner und R. Schüpphaus: Diese Berichte XVII, 775.

²⁾ A. Ladenburg, diese Berichte X, 1130 und 1260.

Die Beschreibung dieser Körper führe ich hier an, um mir das Recht weiterer Versuche in der angedeuteten Richtung zu wahren.

Formmetatoluid, (1) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(3)\text{NHCOH}$.

m-Toluidin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Ameisensäure einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Bei der Destillation beginnt das gebildete Formtoluid bei 260° überzugehen, der grösste Theil destillirt aber bei 278° C. (724 mm Barometerstand); doch kann bei dieser Substanz von einer genauen Siedepunktbestimmung nicht die Rede sein, denn sie unterliegt bei jeder Destillation einer theilweisen Zersetzung. Sobald das Thermometer 290° anzeigt, unterbricht man die Destillation.

Bei den Analysen einer von $285-290^\circ$ C. siedenden Fraction des Formtoluids fand Dr. M. Obremski folgende Zahlen:

- I. 0.1772 g Substanz gaben 0.4632 g Kohlensäure und 0.1143 g Wasser.
 II. 0.2020 g Substanz gaben 19.5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCOH}$
C	71.29	—	71.11 pCt.
H	7.16	—	6.66 „
N	—	10.40	10.37 „

Das Formmetatoluid konnte nicht in festen Zustand übergeführt werden. Auch bei -18° erstarrt es nicht. Es ist mit allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht mischbar.

Nitrirung des Formmetatoluids.

Trotz der vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen gelang es nicht eine ergiebige und zum Ziele führende Methode der Nitrirung des Formtoluides auszuarbeiten. Verhältnissmässig noch am besten verläuft die Nitrirung wenn man das Formtoluid in stark abgekühlte Salpetersäure (vom specifischen Gewicht 1.50) unter tüchtigem Umrühren langsam eintropfeln lässt. Unter bedeutender Wärmeentwicklung löst sich das Formtoluid mit violetter Farbe auf. Man giesst dann das Reactionsproduct in eiskaltes Wasser und lässt etwa 24 Stunden stehen. Es scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein violettes zähes Harz aus, von welchem abfiltrirt wurde, und aus den durch Natronlauge alkalisch gemachten Filtraten scheidet sich das Nitroproduct in langen goldgelben Nadeln aus. Nach dem Abfiltriren und Trocknen auf porösem Porzellan schmolzen dieselben bei $130-132^\circ$ C. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf $137-138^\circ$ C., und konnte durch weiteres Krystallisiren nicht mehr erhöht werden. Die goldgelbe Farbe der Nadeln ist dabei einer grüngelben gewichen.

I. 0.1482 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.2994 g Kohlensäure und 0.0807 g. Wasser.

II. 0.0950 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 14.9 cem Stickstoff bei 6° C. 724 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COH}$
C	55.09	—	55.26	53.33 pCt.
H	6.06	—	5.26	4.44 „
N	—	18.19	18.42	15.55 „

Wie sich aus diesen Analysen ergibt tritt bei der Nitrirung des *m*-Formtoluids zugleich die Abspaltung der Formylgruppe ein, und man gelangt zu einem Nitrotoluidin, welches zweifellos mit dem von F. Beilstein und A. Kuhlberg ¹⁾ dargestellten, identisch ist.

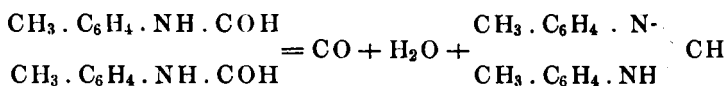
Methenyldi-*m*-tolylamidin,



CH



Dieser Körper scheidet sich in kleinen Mengen aus den bei der Destillation des Formtoluids zurückbleibenden (über 290° siedenden) Oelen aus. In grösseren Mengen kann man ihn sich leicht beschaffen, indem man das Formmetatoluid einige Stunden für sich bis zum Sieden erhitzt. Dabei findet unter Abspaltung von Wasser und Kohlenoxyd die Bildung des Methenylditolylamidins, im Sinne folgender Gleichung, statt:



Man setzt das Erhitzen so lange fort als eine Kohlenoxydentwicklung noch zu bemerken ist. Beim Erkalten erstarrt das Oel zu einem festen Krystallkuchen, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wird.

I. 0.2195 g Substanz (exsiccator tr.) lieferten 0.6513 g Kohlensäure und 0.1540 gr Wasser.

II. 0.1303 g Substanz (exsiccator tr.) lieferten 14.2 cem Stickstoff bei 6° C. und 709 mm Barometerstand.

	Gefunden		Ber. für CH $\begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$
	I.	II.	
C	80.92	—	80.35 pCt.
H	7.79	—	7.15 „
N	—	12.37	12.50 „

¹⁾ F. Beilstein und A. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 348.

Das Methenylditolylamidin krystallisirt in Nadeln oder Blättern, die bei 123° schmelzen. Es ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt aber beim Erkalten aus diesem Lösungsmittel vollständig aus. In Benzol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es schon in der Kälte leicht löslich, ebenso leicht löslich in kochendem Petroläther. In Wasser ist es völlig unlöslich.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Krystallisirt in schneeweissen, glänzenden, verästelten Nadelchen beim Versetzen der siedenden alkoholischen Lösung des Amidins mit concentrirter Salzsäure. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Schmilzt unter Schwärzung bei circa $214^{\circ}C$.

0.1640 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.0901 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für
		$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{smallmatrix}$
		$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HN$
Chlor	13.59	13.62 pCt.

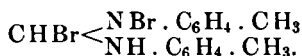
Platindoppelsalz $(C_{15}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Entsteht als gelber krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Besser krystallisirt bekommt man es, wenn man in alkoholischen Lösungen arbeitet.

0.1202 g Substanz (exsiccator trocken) hinterliessen beim Glühen 0.0272 g Platin.

	Gefunden	Ber. für
		$\left(\begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot HCl \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix} \right)_2 PtCl_4$
Platin	22.62	22.63 pCt.

Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln.

Dibrommethenyl-*m*-ditolylamidin.



Setzt man zu einer Schwefelkohlenstofflösung des Methenylditolylamidins eine ebensolche Lösung von Brom, so scheidet sich sofort ein weisser schleimiger Niederschlag aus. Wird kein Brom mehr aufgenommen, was leicht an der eintretenden Rothfärbung und dem stechenden Bromgeruche erkennbar ist, so sammelt man den Niederschlag auf dem Filter, wäscht mit Schwefelkohlenstoff nach und trocknet ihn auf Porzellantellern oder auf dem Fliesspapier. Aus siedendem Eisessig krystallisirt dieser Körper in lebhaft glänzenden, weissen Blättchen, die nach dem Austrocknen im Exsiccator bei der Analyse die erwarteten Zahlen gaben:

0.1777 g Substanz lieferten (nach Carius) 0.1749 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für
		$HCHBr < \begin{smallmatrix} NBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$
Brom	41.88	41.66 pCt.

Das Dibrommethenylditolylamidin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Schon bei etwa 150° fängt es an sich zu schwärzen, und bei circa 262° zersetzt es sich.

In Benzol ist es unlöslich. Sehr schwer löst es sich in siedendem Chloroform, etwas leichter in siedendem Eisessig.

Das beschriebene Methenyldi-*m*-tolylamidin stellt das dritte und letzte Isomere dieser Formel vor. Das längst bekannte Methenyldi-*o*-tolylamidin ist wie erwähnt in gleicher Weise von Ladenburg dargestellt worden. Später wurde es von Alfred Senier¹⁾ bei der Destillation des Thioform-*o*-toluids in vacuo beobachtet.

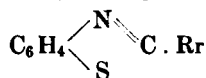
Von demselben Forscher und auf demselben Wege ist auch das Methenyldi-*p*-tolylamidin dargestellt worden²⁾.

München, im Juni 1887.

401. P. Jacobson: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Vor 8 Jahren beobachtete A. W. Hofmann³⁾, dass sich beim Erhitzen von Säurederivaten des Anilins mit Schwefel Anhydroverbindungen des Orthoamidophenylmercaptans vom allgemeinen Typus:



bilden. Dieselben Verbindungen entstehen, wie ich im vorigen Jahre mittheilte⁴⁾, sehr glatt bei der Oxydation von Thioaniliden mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung. Durch Schmelzen dieser Anhydroverbindungen mit Kali lässt sich, wie Hofmann zeigte, das Orthoamidophenylmercaptan selbst gewinnen, und wir besitzen daher in den erwähnten Reactionen eine Methode, um in ein aromatisches Amin eine zur Amidgruppe in der Orthostellung befindliche SH-Gruppe einzuführen. Die Anwendung dieser Methode auf das α -Naphtyl-

¹⁾ Alfred Senier, diese Berichte XVII, 2294.

²⁾ Alfred Senier, loc. cit. Seite 2296

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 2359; XIII, 1223.

⁴⁾ Jacobson, diese Berichte XIX, 1067 u. 1811.