

beitet. Das Salz lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und man erhält es dann in seideglänzenden Nadeln.

Die mydriatische Wirkung des Homatropins ist in der Klinik meines Collegen Hrn. Prof. Völkers einer genauen Untersuchung unterworfen worden. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass obgleich sie etwa ebenso energisch ist, wie die des Atropins, sie doch weit rascher, in 12 bis 24 Stunden, vorübergeht, während die des Atropins 8 Tage anhält. Das Homatropin ist daher bei Untersuchungen mit dem Augenspiegel dem Atropin bei Weitem vorzuziehen und wird hier auch schon seit längerer Zeit in dieser Art angewendet. Voraussichtlich wird dies bald auch anderwärts geschehen, und die Fabrik E. Merck in Darmstadt hat deshalb grössere Mengen des Körpers dargestellt.

Was die übrigen physiologischen Wirkungen des Homatropins betrifft, so hat Hr. Prof. Quincke einige Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass es ein weit schwächeres Gift ist als Atropin¹⁾, was gewiss für seine Anwendung als Mydriaticum nur als Vorzug aufgefasst werden kann.

280. J. Cosack: Derivate der Toluidine.

[Auszug aus der Inauguraldissertation.]

(Eingegangen am 4. Juni.)

Zum Ausgangsmaterial meiner Versuche in der Para- und Ortho-Reihe habe ich mich der käuflichen Basen bedient; jedoch habe ich das Orthotoluidin zuvor nach dem Rosenstiehl'schen Verfahren gereinigt. Das Metatoluidin habe ich mir nach einer Methode dargestellt, wie sie im Princip von Beilstein und Kuhlberg²⁾ angegeben ist; doch habe ich ihre Ausführung wesentlich modificirt. Ich ging, wie jene Autoren, vom Paracettoluid aus, welches ich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure nitrirte. Während jene so lange Paracettoluid in Salpetersäure eintrugen, als noch eine Reaction stattfand, löste ich diese Verbindung (10 g) in Eisessig (45 g) und versetzte diese Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure [1.47 (37 g) spec. Gew.]. Diese Art zu nitriren ist der ersteren bedeutend vorzuziehen. Die Bildung von Dinitroprodukten hat man hier kaum zu befürchten, da einerseits die Salpetersäure nie im Ueberschuss vorhanden ist, andererseits ihre Einwirkung durch die Gegenwart von Eisessig abgeschwächt wird.

¹⁾ 0.05 g des Chlorhydrats erweiterten die Pupille, beschleunigten den Herzschlag und erzeugten Trockenheit im Munde eines Hundes, während das Thier sonst ganz munter blieb.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 1 und 156, 66.

Zur Abspaltung der Acetgruppe verfuhr ich nach Angabe von Beilstein und Kuhlberg, doch eliminierte ich die Amidogruppe aus dem erhaltenen Nitrotoluidin nach dem Verfahren von Goldschmidt¹⁾. Auch zur Reduktion des Nitrotoluols bediente ich mich anderer Mittel, weil jene bei Anwendung von Zinn und Salzsäure neben Toluidin noch gechlorte Basen erhalten hatten. Anstatt dessen benutzte ich Zinnchlorür und Salzsäure und erzielte dadurch sowohl in Hinsicht der Ausbeute, wie der Reinheit des Präparates günstige Resultate, so dass mir diese Methode empfehlenswerth erscheint. Zwar ist in jüngster Zeit von O. Widmann²⁾ eine andere Methode zur Gewinnung des Metatoluidins beschrieben worden, doch glaube ich kaum, dass durch dieselbe die Darstellung wesentlich vereinfacht wird.

Substituirte Harnstoffe³⁾. Der Paratolyharnstoff wurde zuerst von Sell⁴⁾ aus schwefelsaurem Toluidin und Kaliumcyanat und später von A. Steiner⁵⁾ durch Einwirkung von Knallquecksilber auf Paratoluidin dargestellt.

Die entsprechenden Verbindungen der Ortho- und Metareihe habe ich nach ersterem Verfahren durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf die Chlorhydrate der Toluidine erhalten.

Orthotolyharnstoff.

Leicht löslich in Aether und Alkohol, mässig leicht in heissem, jedoch unlöslich in kaltem Wasser. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in Blättchen, die bei 185° schmelzen.

Berechnet für	Gefunden	
	I.	II.
$C_8 H_{10} N_2 O$		
C = 64.00 pCt.	63.86 pCt.	—
H = 6.66 -	6.88 -	—
N = 18.66 -	—	19.10 pCt.

Metatolyharnstoff,

Krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen und aus heissem Alkohol in einem Gemisch von Tafeln und Nadeln, die bei 142° schmelzen. Eine Analyse ergab: 63.94 pCt. Kohlenstoff, 6.50 pCt. Wasserstoff und 18.63 pCt. Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1624.

²⁾ Diese Berichte XIII, 676.

³⁾ Schon vor einiger Zeit habe ich kurz in diesen Berichten (XII, 1449) über einige Versuche mitgeteilt. Ich werde dieselben jetzt eingehender schildern und die noch später gefundenen Resultate hinzufügen.

⁴⁾ Ann. Chemie Pharm. 126, 158.

⁵⁾ Jahresbericht der Chemie 1875, 705.

Metaditolylharnstoff,

Erhalten durch Erhitzen von feuchtem Metatolylurethan.



Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, aus dem er beim Erkalten in langen Nadeln anschießt, die bei 217° schmelzen.

Berechnet für;	Gefunden	
$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	I.	II.
C = 75.00 pCt.	74.76 pCt.	—
H = 6.66 -	6.58 -	—
N = 11.66 -	—	11.30 pCt.

Dieselbe Verbindung habe ich nach der Methode von Weith¹⁾ durch Erhitzen von Toluidin mit Monotolylharnstoff auf 150—160° erhalten.

Substituirte Urethane.

Das Urethan des festen Toluidins wurde von A. W. Hofmann²⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Toluidin dargestellt. Die Ortho- und Metaderivate habe ich nach derselben Reaktion erhalten. In Betreff der Orthoverbindung verweise ich auf die vorher schon erwähnte Notiz, diese Berichte XII, 1479, und will nur noch die Resultate der Analyse beifügen.

Berechnet für	Gefunden	
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	I.	II.
C = 67.04 pCt.	67.07 pCt.	—
H = 7.26 -	7.14 -	—
N = 7.82 -	—	7.81 pCt.

Metatolylurethan. Erhalten nach der Hofmann'schen Reaktion als ein Oel, das bei -47° noch nicht erstarrte. Die Resultate der Analysen sind: 66.59 pCt. Kohlenstoff, 7.87 pCt. Wasserstoff und 8.16 pCt. Stickstoff. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Im feuchten Zustande destillirt, zersetzt es sich in Ditolylharnstoff, Alkohol und Kohlensäure.

Substituirte Glycocolle.

Das Paratolylglycocoll wurde zuerst von Paul J. Meyer³⁾ durch Zusammenschmelzen von Paratoluidin und Monochloressigsäure und später von P. Schwebel⁴⁾ durch Erhitzen von chloressigsäurem Toluidin mit Toluidin und Wasser dargestellt. Die Orthoverbindung ist

1) Diese Berichte IX, 820.

2) Diese Berichte III, 653.

3) Diese Berichte VIII, 1158.

4) Diese Berichte VIII, 1128.

vor kurzer Zeit von Staats¹⁾ beschrieben. Ich habe diesen Körper nach derselben Reaktion erhalten, jedoch habe ich etwas abweichende Resultate erzielt.

Zunächst habe ich das chloressigsäure Salz so lange mit Wasser erhitzt, bis das überschüssig zugesetzte Toluidin gelöst war. Dieses währte ungefähr 5—6 Stunden; dennoch habe ich die Bildung des von Staats erwähnten rothen Farbstoffs nicht wahrgenommen. Auch habe ich die Verbindung nicht in speerförmigen Krystallen, sondern in Blättchen erhalten, die bei 143° schmolzen, und deren Kupfersalz in sehr kleinen Nadeln krystallisirte. Für die Reinheit meiner Präparate zeugen die Analysen.

Theorie	Versuch	
$C_9H_{11}NO_2$	I.	II.
C = 65.45 pCt.	65.41 pCt.	—
H = 6.66 -	6.55 -	—
N = 8.48 -	—	8.41 pCt.
Theorie für $(C_9H_{10}NO_2)_2$ Cu, 2 H ₂ O		Gefunden
Cu 14.85 pCt.	14.82 pCt.	
H ₂ O 8.42 -	8.56 - .	

Das Metatolyglycocoll habe ich nach dieser Reaktion nicht erhalten.

Imidbasen.

Die Paraverbindung wurde zugleich mit dem Diphenylamin und Phenyltolylamin von Girard²⁾, de Laire und Chapoteaut entdeckt und nachher auch noch von Gerber³⁾ nach dem von jenen angegebenen Verfahren dargestellt.

Mehrere Versuche, das Orthoditolyamin nach dieser Reaktion zu erhalten, hatten ein vollständig negatives Resultat; dagegen gelang es mir sehr leicht, das Metaderivat nach derselben zu gewinnen.

Metaditolyamin ist ein dickflüssiges, hellgelbgefärbtes Oel, das bei 319—320° siedet und beim längeren Stehen an der Luft eine tiefbraune Farbe annimmt. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, dagegen schwer in Säuren. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

Berechnet für:	Gefunden		
NH $(C_7H_7)_2$	I.	II.	III.
C = 85.28 pCt.	84.75 pCt.	84.81 pCt.	—
H = 7.61 -	7.85 -	7.80 -	—
N = 7.10 -	—	—	7.05 pCt.

1) Diese Berichte XIII, 137.

2) Compt. rend. 63; 91 u. Ann. Chem. Pharm. 140, 346.

3) Diese Berichte VI, 446.

Nitrosoparaditolylamin, $N(C_7H_7)_2NO$.

Zu der salzsauren Lösung von Paraditolylamin setzte ich eine verdünnte, wässrige Lösung von Kaliumnitrit im geringen Ueberschuss, wodurch sofort eine Trübung entstand, die nach einiger Zeit unter Abscheidung eines flockigen Niederschlages wieder verschwand. Dieser wurde filtrirt und nach mehrfachem Waschen mit Wasser zunächst aus absolutem und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt die Verbindung in prachtvoll gelb gefärbten Nadeln, die bei 103° schmelzen.

Theorie	Versuch	
	I.	II.
C = 74.33 pCt.	74.31 pCt.	—
H = 6.19 -	6.59 -	—
N = 12.38 -	—	12.10 pCt.

Im unreinen Zustande mit Wasser oder für sich erbitzt, zersetzt sie sich sehr leicht.

Acetmetaditolylamin, $N(C_7H_7)_2C_2H_3O$.

Erhalten nach einer Methode von Liebermann und Hörmann¹⁾ zunächst als ein dickflüssiges, fast syrupöses Oel, das ich zur Reinigung im luftverdünnten Raume (300 mm) destillirte. Es siedete unzersetzt bei 324° . Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu farblosen Tafeln, die bei 43° schmelzen.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C = 80.33 pCt.	80.106 pCt.	—
H = 7.11 -	7.32 -	—
N = 5.85 -	—	5.87 pCt.

Das Acetmetaditolylamin ist leicht löslich in Alkohol und Aether; es scheidet sich jedoch beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder flüssig ab, aus welchem Grunde es auf diesem Wege nicht gereinigt werden kann.

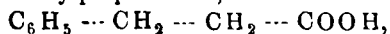
Chemisches Institut in Kiel.

281. Th. Weyl und B. von Anrep: Ueber die Ausscheidung der Hippursäure und Benzoësäure während des Fiebers.

[Aus dem physiologischen Institut zu Erlangen.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Da die HH. E. und H. Salkowski bei der Pankreasfäulnis der Eiweissstoffe die Phenylpropionsäure,



auffanden und nachwiesen, dass dieser Körper im Organismus in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 319