

Aus diesem Grunde habe ich nur das mit alkoholischer Kaliumhydroxyd-lösung entstehende Zersetzungsprodukt analysirt und gefunden, dass demselben die Formel des Dinitroparaditolyamins zukommt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen vom Schmelzpunkte 191°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_4$
N	14.30	14.63 pCt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich versucht habe, durch Oxydation des Acetylparaditolyamins eine Diphenylaminparadicarbonsäure zu erhalten; die diesbezüglichen Untersuchungen sind jedoch noch zu keinem Abschlusse gelangt.

### 165. Eug. Lellmann: Ueber eine neue Klasse von Amidinen.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Göttingen.]

(Eingegangen am 28. März.)

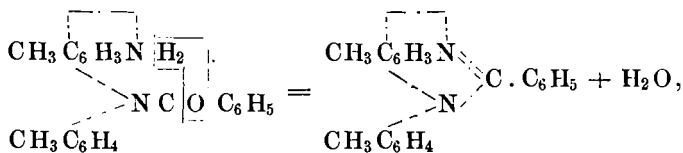
Vom Benzimidamid,  $C_6H_5C.NH.NH_2$ , leiten sich durch Substitution der Wasserstoffatome in der Imido- und Amidogruppe durch Phenyl- oder Tolyreste eine Anzahl von Basen ab, die von Bernthsen zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht sind. Zu dieser Klasse von Verbindungen, für welche der Name Amidine üblich ist, gehören auch die von Hübner dargestellten Anhydrobasen, welche als ein Benzimidamid aufzufassen sind, in welchem ein Wasserstoff der Amidogruppe und dasjenige der Imidogruppe durch einen Phenylen- oder Tolylenrest vertreten sind. Sowohl in den von Bernthsen wie von Hübner untersuchten Basen ist noch eine Imidogruppe vorhanden, deren Wasserstoffatom bis jetzt noch nicht durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt wurde.

Um zu Verbindungen dieser Art zu gelangen, erschien es am einfachsten, statt vom Anilin vom Diphenylamin auszugehen, jedoch liefert das Benzoylderivat desselben, wie aus der vorigen Abhandlung erhellt, kein Orthomononitroprodukt. durch dessen Reduktion unter Wasserabspaltung eine derartige Base hätte entstehen können. Mit dem gewünschten Erfolge verwendet man jedoch das Paraditolyamin als Ausgangsprodukt. Die Benzoylverbindung desselben liefert, unter geeigneten Bedingungen nitritt, ein Benzoylorthonitroditolyamin; dieses unterwarf ich der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Die fein verriebene Verbindung wurde in ein Gefäss, welches Zinn und Salzsäure enthielt, unter mässigem Erwärmen eingetragen. Anfangs geht die Reduktion verhältnissmässig leicht vor sich, verlangsamte sich

jedoch bedeutend, wenn ein nicht zu vermeidendes Schmelzen der Nitroverbindung eintritt; daher war ein 4—5 stündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches erforderlich, um 4 g Benzoylnitroditylamin völlig zu amidiren. Das Zinndoppelsalz der reducirten Verbindung scheidet sich als sehr schwer löslich sofort in Blättchen ab. Diese wurden abfiltrirt, in viel heissem Wasser gelöst und das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt. Letztere wurde sodann eingeeengt, bis sich Krystalle an der Oberfläche auszusecheiden begannen. Beim Erkalten krystallisirte das schwer lösliche, salzsaure Salz in derben, schwach gefärbten Krystallen aus.

Durch die Analyse wurde nachgewiesen, dass das bei der Reduktion zuerst entstehende Benzoylorthoamidoparaditylamin unter Wasseraustritt sofort in ein Amidin übergegangen war:



welches als Paratolybenzyltoluylenamidin zu bezeichnen ist.

Diese Basis lässt sich aus der Lösung des salzsauren Salzes mit Binatriumcarbonat als flockiger, weisser Niederschlag abscheiden. Weniger umständlich erhält man die gewünschte Verbindung, wenn man das Zinndoppelsalz, welches seiner Schwerlöslichkeit halber schlecht zu handhaben ist, mit gelbem Schwefelammonium zerlegt; die Base trennt man von etwa abgeschiedenem Schwefel durch Extrahiren mit Alkohol. Auch ein Reduktionsversuch mit Zinn und Eisessig wurde angestellt; letztere Methode ist vorzuziehen, da sie schneller zum Ziele führt. Die Einwirkung ist nach kurzer Zeit beendigt, man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Wasser, verdampft den Ueberschuss von Essigsäure und fällt die Base mit Alkalicarbonat. Dieselbe ist löslich in den meisten Lösungsmitteln und krystallisirt aus Alkohol in schwach gefärbten Nadeln, oder Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 165—166°, sinkt jedoch, wenn die Base vorher einige Male zum Schmelzen gebracht ist, auf 160° herab.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21} \text{H}_{18} \text{N}_2$
N	9.68	9.39 pCt.

Das Chlorhydrat krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, welches bei 80° vollständig entweicht.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21} \text{H}_{18} \text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2 \text{O}$
$\text{H}_2 \text{O}$	5.22	5.11 pCt.

Die Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$
Cl	10.15	10.07 pCt.

Das Sulfat krystallisirt in glänzenden Prismen, die sich leichter als das Chlorhydrat in Wasser lösen.

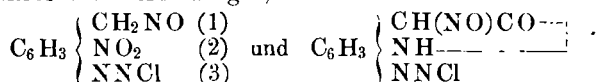
Ich gedenke noch das Verhalten des Paratolybenzenyltoluylamidins gegen Alkyljodüre zu untersuchen.

### 166. S. Gabriel: Zur Kenntniss der Phenylelessigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXIII.)

[Vorgetragen am 27. Februar.]

Nachdem für die *p*-Amido-*o*-nitrophenylelessigsäure und ihr Reductionsproduct, das *p*-Amidooxindol nachgewiesen ist<sup>1)</sup>, dass sie bei Behandlung mit einem Salpetrigäther u. s. w. nicht einfache Diazo-, sondern Nitrosodiazoverbindungen, nämlich



bilden, schien es angezeigt, auch andere, mit den genannten womöglich isomere Substitutionsproducte der Phenylelessigsäure unter den nämlichen Umständen zu prüfen, um festzustellen, inwieweit die Bildung der Nitrosokörper von der Stellung oder von der Art der Substituenten am Benzolring beeinflusst wird.

Im folgenden soll zunächst von einem Isomeren der eingangs genannten Amidonitrophenylelessigsäure die Rede sein.

Zum Ausgangsmaterial wurde Nitrobenzylcyanid vom Schmp.  $116^{\circ}$  gewählt, welches, wie seine Umwandelbarkeit in *p*-Nitrophenylelessigsäure (Schmp.  $151.5 - 152^{\circ}$  zeigt<sup>2)</sup>, der Parareihe angehört, d. h.:  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2CN & (1) \\ NO_2 & (4) \end{matrix}$  zu formuliren ist. Trägt man selbiges in ein erhitztes, Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure portionsweise ein, indem man vor weiterem Zusatz die jedesmalige heftige Reaction vorübergehen lässt, und entzinnt darnach die klare Lösung mit Schwefelwasserstoff, so giebt eine Probe des farblosen Filtrates schnell eingedampft einen krystallinischen Rückstand, welcher mit wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge über-

<sup>1)</sup> Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 832, 2332.

<sup>2)</sup> Gabriel, diese Berichte XIV, 2341. Die Verseifung des Nitrocyanids ist bei Anwendung der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure bereits nach 20 Minuten langem Kochen vollendet.