

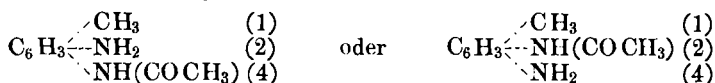
517. O. Wallach: Ueber die Ueberführung von Toluylendiamin in ein neues Amidokresol und in  $\gamma$ -Orcin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ob in dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen, aus acetyliertem Toluylendiamin,  $C_6H_3$   $\begin{array}{l} \nearrow CH_3 \text{ (1)} \\ \leftarrow NH_2 \text{ (2)} \\ \searrow NH_2 \text{ (4)} \end{array}$ , gewonnenen Phenol-azo-

Amidotoluol,  $C_6H_3(CH_3)(N_2C_6H_4OH)(NH_2)$ , der Azorest zum Methyl in der Ortho- oder in der Parastellung steht, muss davon abhängen, welche Amidogruppe sich das Acetylradikal beim Acetyliren des Toluylendiamins wählt. Diese nicht uninteressante Frage zu entscheiden, ob dem Monoacettoluylendiamin die Formel:

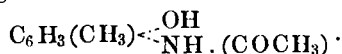


zukommt, war der ursprüngliche Zweck der folgenden Untersuchung.

1 Molekül Monoacettoluylendiamin wurde in 2 Molekülen Salzsäure gelöst und in die Lösung 1 Molekül einer Auflösung von Natriumnitrit eingetragen. Sobald die Flüssigkeit erwärmt wurde, entwickelte sich in lebhafter Weise Stickstoff. Als die Entwicklung schwächer geworden war, wurde die Flüssigkeit erkalten gelassen, aus der sich nunmehr in reichlicher Menge lange, spiessige Krystalle von gelber Farbe absetzten. Die Krystalle wurden abfiltrirt und, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in Form schön ausgebildeter, glänzender Prismen erhalten. Die Analyse ergab:

Ber. f. $C_6H_3(CH_3) \begin{array}{l} \leftarrow OH \\ \leftarrow NHCOCH_3 \end{array}$	Gefunden
C 65.45	65.03 pCt.
H 6.6	6.97 >
N 8.48	8.76 >

Die Verbindung ist demnach ein Acetamidokresol,



Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol. Beim trockenen Erhitzen sublimirt es unzersetzt in schönen, farblosen, bei 224—225° schmelzenden Krystallblättchen. Natronlauge nimmt die Verbindung mit Leichtigkeit auf, Säuren fällen sie aus der Lösung unverändert wieder aus.

Das Acetamidokresol entsteht bei richtig geleiteten Operationen (falls man nämlich die Umwandlung des diazotirten Acettoluylen-

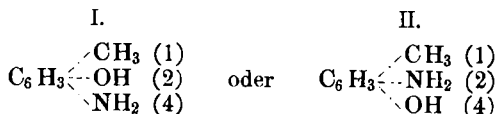
diamins in nicht zu saurer Lösung bewerkstelligte und nicht zu lange kochte) so gut wie quantitativ. Um die Acetylgruppe zu eliminiren, kocht man 1 Theil des Acetproduktes mit 10 Theilen 25 procentiger Salzsäure etwa eine Viertelstunde an aufsteigendem Kühler. Nach dem Erkalten scheidet sich salzsaures Amidokresol in schönen Krystallen aus. Die Leichtigkeit, mit der auch diese Umwandlung sich vollzieht, macht es verständlich, dass schon bei der Darstellung des Acetamidokresols bei Gegenwart von viel Säure ein Theil des letzteren verseift werden kann. Nach dem Auskrystallisiren der Acetverbindung findet sich dann das sehr viel löslichere Chlorhydrat des Amidokresols in den Mutterlaugen, aus denen man es leicht nach dem Eindampfen durch Ausziehen mit Alkohol gewinnt.

Das salzsaure Amidokresol krystallisirt in schönen, farblosen, beständigen, glänzenden Blättchen, ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol, schwerer in concentrirter Salzsäure und kann aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen für sich sublimirt es in weissen Nadelchen.

Das freie Amidokresol erhält man aus der eben beschriebenen Verbindung sehr leicht, wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung von 1 Molekül derselben mit einer Auflösung von genau 1 Molekül Kaliumbicarbonat versetzt. Das Amidokresol fällt dann in Form von Krystallblättchen aus. Dieselben sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und krystallisiren daraus gut aus. Alkohol und Aether lösen den Körper auch schnell, letzterer entzieht ihn leicht wässrigen Lösungen. Säuren und Alkalien nehmen das Amidokresol gleich gut auf. Die aus Wasser krystallisirte Verbindung stellt farblose, fettig anzufühlende Blättchen oder Nadeln vor, die bei 159—161° schmelzen, beim vorsichtigen Erhitzen in schneeweissen Blättchen unzersetzt sublimiren und sich in reinem Zustande an der Luft lange unverändert halten. Die Analyse ergab:

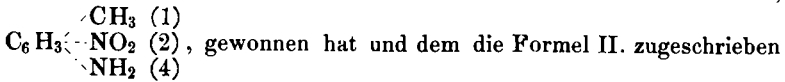
Ber. f. $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	Gefunden
C 68.29	67.96 pCt.
H 7.32	7.62 »

Die Frage ist nun, ob dieses Amidokresol ein Derivat des *o*- oder *p*-Toluidins, beziehungsweise des *o*- oder *p*-Kresols ist, d. h., ob ihm die Formel:



zukommt.

Diese Frage war zu entscheiden durch einen Vergleich mit dem Amidokresol, welches Knecht<sup>1)</sup> vor Kurzem aus dem Nitrotoluidin,



ist. Das von ihm dargestellte salzsaure Amidokresol beschreibt Knecht als »undeutliche Krystalle, die sich an der Luft äusserst rasch zersetzen« und giebt die sehr charakteristische Reaktion an, dass eine Lösung dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak versetzt und mit Luft in Berührung dunkelblaue Flocken ausscheidet, die sich in Alkohol mit schöner Fluorescenz lösen.

Da das oben beschriebene salzsaure Amidokresol diese Eigenschaften in keiner Weise zeigt, war ich von vorn herein geneigt anzunehmen, dass beide Verbindungen verschieden von einander seien, weil indessen Knecht das freie Amidokresol nicht dargestellt hat, schien es mir doch nöthig, diese Lücke auszufüllen und die betreffenden Verbindungen unmittelbar zu vergleichen.

Das salzsaure Amidokresol, welches ich auf dem von Knecht eingeschlagenen Wege aus Nitrotoluidin erhielt, war fast farblos. Die reinsten Antheile krystallisirten sofort in silberglänzenden Blättchen, die sich an der Luft lange unverändert hielten, die weniger reinen liessen erst nach dem Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure krystallinische Beschaffenheit erkennen. Eine wässrige Lösung selbst der reinsten Substanz zeigte, mit Ammoniak versetzt, in intensiver Weise die von Knecht erwähnte Farbreaktion. Die Flüssigkeit wird bald tiefblau und setzt Flocken von einem Farbstoff ab, der beiläufig in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem hat, den ich (wie in der vorhergehenden Abhandlung angegeben wurde) aus dem Zeretzungsprodukt das Phenol-azo-Amidotoluol erhielt.

Ich fand nun aber, dass es auf einem Irrthum beruht, wenn Knecht diese Reaktion dem Amidokresol zuschreibt. Setzt man nämlich zu einer wässrigen Lösung einer abgewogenen Menge des salzsauren Amidokresols eine Auflösung von genau 1 Molekül Kaliumbicarbonat und schüttelt die Flüssigkeit dann mit Aether aus, so geht in den Aether freies Amidokresol und scheidet sich aus dem Lösungsmittel in fast farblosen, schönen Krystallen ab, während die alkali-haltige Flüssigkeit an der Luft sehr schnell je nach der Concentration eine rothe oder eine tiefblaue Färbung annimmt. Das aus dem Aether herauskrystallisirte Amidokresol zeigt indess mit Ammoniak eine Farbreaktion gar nicht mehr, oder wenigstens nur (falls es nämlich noch etwas unrein ist) in verschwindendem Maasse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 298 und Ann. Chem. Pharm. 215, 91.

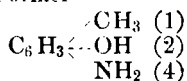
Es ist demnach jene Reaktion zurückzuführen auf das Vorhandensein einer geringen Menge einer Fremdsubstanz, die dem salzsauren Amidokresol ganz hartnäckig anhaftet.

Das reine Amidokresol,  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \diagup CH_3 & (1) \\ \diagdown NH_2 & (2) \\ \diagdown OH & (4) \end{matrix}$ , ist farblos und zeigt

auch keine Neigung, sich an der Luft besonders schnell zu verändern. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Wenn man daher eine concentrirte wässrige Lösung des möglichst reinen salzsauren Salzes mit einer concentrirten Lösung von 1 Molekül Kaliumbicarbonat versetzt, so fällt das Amidokresol fast vollständig in Form eines dicken, weissen Niederschlages aus. War das salzsaure Salz noch sehr unrein, so ist der entstehende Niederschlag stark dunkel gefärbt, oder besteht sogar aus einer harzigen, schwer zu reinigenden Masse. Reinigen kann man das Amidokresol durch Krystallisation aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, durch Krystallisation aus Aether und namentlich durch Sublimation, denn die Verbindung sublimirt leicht in ganz farblosen, gut ausgebildeten Krystallblättchen. Um aus der ganz unreinen Substanz den farbstoffbildenden Antheil fortzuschaffen, kann man übrigens auch die Eigenschaft des Amidokresols benutzen, mit Ammoniak keine feste Verbindung mehr einzugehen. Das rohe, salzsaure Salz wird in Ammoniak gelöst und in flachen Schalen bis zum vollkommenen Eintrocknen sich selbst überlassen. Durch den oxydirenden Einfluss der Luft wird die Fremdsubstanz in Farbstoff verwandelt. Ist die Masse trocken geworden, so wird durch wenig kalten Aether wesentlich das freie Amidokresol gelöst, während Salmiak und die Hauptmenge des Farbstoffs zurückbleibt. Aus dem Aether krystallisirt das Amidokresol gleich sehr schön aus; die anhaftende Färbung kann ihm durch Krystallisation aus Wasser mit Thierkohle oder durch Sublimation genommen werden.

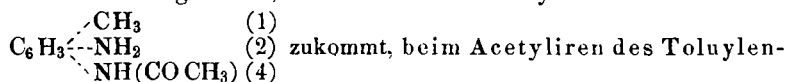
Den Schmelzpunkt der mehrfach umkrystallisirten und umsublimirten Substanz fand ich je nach deren Reinheit bei 138—139° oder bei 143—144°. Da nun das von mir aus Acettoluylendiamin gewonnene Amidokresol nach mehrfachem Umkrystallisiren und Sublimiren immer den oben angegebenen Schmelzpunkt von 159—161° beibehielt, so ist man genöthigt, diese auf verschiedenen Wegen gewonnenen Amidokresole für isomer zu erklären. Ich werde es indess nicht unterlassen, beide Verbindungen noch einmal in grösserer Menge zu bereiten und durch Darstellung von Derivaten und deren Vergleich die Richtigkeit der gewonnenen Ansicht zu prüfen.

Einstweilen muss man für das Amidokresol aus Acettoluylendiamin die oben als I. bezeichnete Formel



annehmen, welche es als Derivat des Orthokresols kennzeichnet<sup>1)</sup>.

Daraus folgt weiter, dass dem Monoacetoluylendiamin die Formel



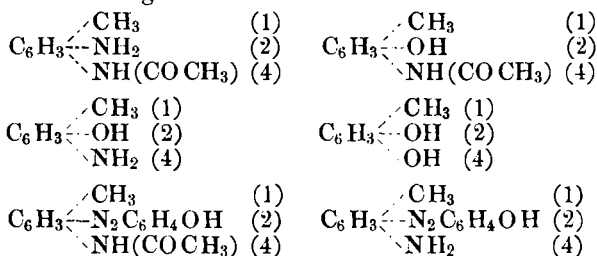
diamins also das Acetyl zunächst in die Parastellung zum Methyl tritt.

Ich habe nun schliesslich in dem bei 159 — 161° schmelzenden Amidokresol die Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt. Die Reaktion (durch Diazotirung u. s. w. in bekannter Weise vollzogen) verläuft ungewöhnlich.

Das entstandene  $\gamma$ -Orcin,  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 & (1) \\ \text{OH} & (2) \\ \text{OH} & (4) \end{cases}$ , war in Wasser sehr

löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Benzol. Das sublimirte Produkt schmolz bei 103°, das aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirte bei 104 — 105°. Es gab die Fluorescinreaktion sehr deutlich und ist also — wie ja nicht anders zu erwarten war — in Nichts verschieden von dem »Cresorcin« Knecht's.

Die Reihe der vom Acetoluylendiamin von mir abgeleiteten Derivate ist demnach folgende:



### 518. Eug. Lellmann: Ueber einen Fall von physikalischer Isomerie.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 27. November; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, welches aus dem von Fittig<sup>2)</sup> dargestellten Diamidodibromdiphenyl durch Benzoylirung entsteht, zeigt in Bezug auf seinen Schmelzpunkt so eigenthümliche Erscheinungen,

<sup>1)</sup> Von den freien Amidokresolen, welche Hofmann und Miller neuerdings (diese Berichte XIV, 570) aus Orthokresol darstellten, sind Eigenschaften und Schmelzpunkte leider noch nicht angegeben worden.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 207.