

Annahme, dass das Coniin α -Propylpiperidin sei, womit Hofmann's Beobachtung ¹⁾, der daraus normales Octan gewann, im Einklang steht, während die von mir gewonnenen synthetischen Basen β - und γ -Propylpiperidin wären. Andererseits ist es auch möglich, dass das von mir erhaltene, hochsiedende Propylpiperidin eine α -Verbindung ist, und zwar ein Gemenge der beiden drehenden Modifikationen. Es wäre dann nur physikalisch isomer mit dem Coniin und müsste dasselbe Octan und Conylen wie dieses liefern.

Ich behalte mir übrigens ausdrücklich weitere und genauere Erforschung dieses Gegenstandes vor und erwähne auch heute schon, dass ich das Studium der Wasserstoffadditionsprodukte anderer Pyridinderivate (Carbonsäuren, Hydroxylverbindungen etc.) in Angriff genommen habe.

Auch diesmal bin ich von Hrn. Stohr in dankenswerther Weise unterstützt worden.

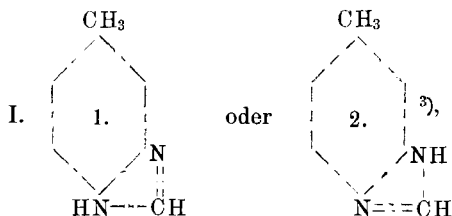
196. H. Hübner und R. Schüpphaus: Ueber Formanhydroisodiamidotoluol (Methenylisotoluyldiamin, -amidin).

(Eingegangen am 5. April.)

In einer früheren Untersuchung ²⁾ wurde darauf hingewiesen, dass eine Vergleichung der isomeren Anhydroverbindungen beabsichtigt werde. Jetzt sind derartige, zu den früher beschriebenen Basen isomere Verbindungen im hiesigen Laboratorium untersucht worden. Wir geben zunächst eine Mittheilung über das Methenylisotoluylenamidin.

Vom Toluyldiamin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot 1 \cdot 1NH_2 p \cdot oNH_2 m$, sich ableitende Anhydrobasen sind in grösserer Anzahl erforscht worden, dagegen fehlen Untersuchungen über die vom isomeren Toluyldiamin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot 1 \cdot 1NH_2 o \cdot oNH_2 m$, abstammenden isomeren Verbindungen.

Bekannt ist bereits

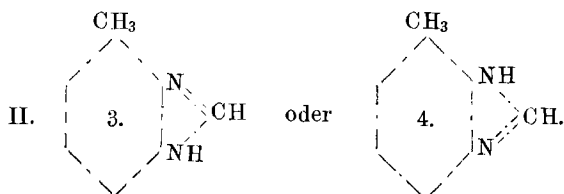


¹⁾ Diese Berichte XVI, 558.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 286.

³⁾ Ladenburg, diese Berichte X, 1123.

hier soll beschrieben werden



Es sei bemerkt, dass Untersuchungen im Gang sind um darüber eine Entscheidung herbeizuführen, ob im ersten Falle die Formel 1 oder die Formel 2, im zweiten Falle die Formel 3 oder 4 den dargestellten Basen entspricht.

Nur auf einem Umwege sind diese Isoanhydroverbindungen leicht zu erlangen. Es kommt hier darauf an in das Orthotoluidin eine Amidogruppe (oder zunächst eine Nitrogruppe) in Ortho-Beziehung zur vorhandenen Amidogruppe zu bringen. Die unmittelbare Nitrirung eines säuresubstituirten Orthotoluidins bewirkt nun sehr wahrscheinlich hauptsächlich die Bildung einer solchen Nitroverbindung, in der die Nitrogruppe in Para-Beziehung zur gesäuerten Amidogruppe steht, die also hier nicht verwendet werden kann.

Führt man aber in das Orthotoluidin vorher einen anderen, beseitigbaren sauren Bestandtheil ein, etwa Brom, so vertritt das Brom das Parawasserstoffatom zur Amidogruppe, und dann erfolgt bei nachfolgender Nitrirung der Eintritt der Nitrogruppe in Ortho-Beziehung zur Amidogruppe. Mit einer solchen gebromten Verbindung kann dann das gesteckte Ziel in folgender Art erreicht werden:

Zur Ausgangsverbindung wählt man hier zweckmässig das Acetotoluidid. Acetorthotoluid wird zunächst bromirt und dann nitrirt. Hierauf entfernt man die Acetylgruppe und verwandelt die Nitroverbindung in das gebromte Orthodiamin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot I \cdot NH_2 \cdot O \cdot NH_2 \beta m \cdot pBr \alpha m$, das mit Ameisensäure in die gebromte Isoanhydrobase überführbar ist. Aus der gebromten Base erhält man schliesslich mit Natriumamalgam und Wasser das Methenylisotoluylenamidin.

Das Bromisoorthodiamidotoluol, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot I \cdot NH_2 \cdot O \cdot NH_2 \beta m \cdot pBr \alpha m$, bildet kleine farblose bei $59^\circ C$. schmelzende Nadeln. Das Diamid ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, Chloroform und Benzol.

a) Das $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot NH_3 Cl$ krystallisirt in farblosen sehr leicht löslichen Nadeln.

b) Das $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot NH_3)_2 O_2 SO_2$ scheidet sich aus Wasser in farblosen Tafeln ab.

Bromformanhydroisodiamidotoluol, Brommethenylisotoluylendiamin (-amidin), $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NHCHN \cdot Br$. Die Base krystal-

lisirt aus Wasser in feinen, farblosen, schwer löslichen Nadeln. Sie ist schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aether, sehr leicht löslich in Aceton, kaum löslich in Petroleum. Sie schmilzt bei 187° C.

a) Das $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHNNH_2Cl$ bildet farblose, leicht lösliche Nadeln.

b) Das $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHNNH_2Cl)_2HgCl_2$ krystallisirt in farblosen Nadeln.

c) $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHNNH_2Cl)_2PtCl_4$ ist ein hell röthlichgelber krystallinischer Niederschlag.

d) $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHNNH_2)_2O_2SO_2, H_2O$. Das Salz scheidet sich aus Wasser in langen, farblosen Nadeln aus und ist durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

e) $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHNNH_2)_2O_2Cr_2O_5$. Das Chromat wird aus Wasser in glänzenden, rothen Nadeln erhalten.

f) $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHNNH_2ONO_2$ bildet in Wasser schwer lösliche, farblose Nadeln.

g) $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CHNNH_2 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$. Das Pikrat erhält man aus Wasser in gelben Nadeln, die bei 229° C. schmelzen.

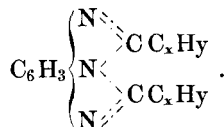
Formanhydroisodiamidotoluol (Methenylisotoluylendiamin, -amidin), $C_6H_3CH_3CHNNH$. Diese Anhydrobase krystallisirt aus Benzol (wohl mit Benzol) in farblosen, glänzenden Nadeln. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 143° C.

Das $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NCHNH_2Cl)_2PtCl_4, 3H_2O$ bildet schöne orange-farbene, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Nitrat, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NCHNH_2ONO_2$, krystallisirt aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in breiten langen Nadeln.

Im Anschluss an diese Versuche sind im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über früher dargestellte Amidoanhydroverbindungen¹⁾ wieder aufgenommen worden.

Die Verbindungen $C_6H_2X \cdot NH_2 \cdot N_2HCC_xHy$ können zur Entscheidung einiger Fragen über die Natur mancher Anhydroverbindungen dienen. Ferner lassen sich aus ihnen wahrscheinlich Dianhydroverbindungen folgender Art bilden, z. B.



Göttingen, den 3. April 1884.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 318.