

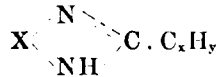
151. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen.

(Erste Mittheilung.)

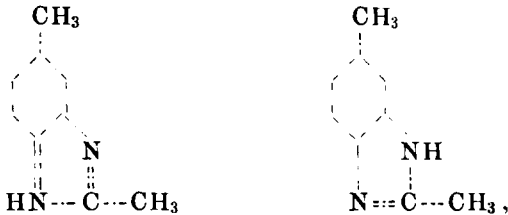
[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 22. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Trotz der ausgedehnten Untersuchungen über Anhydroverbindungen, welche wir F. Hobrecker<sup>1)</sup>, A. Ladenburg<sup>2)</sup>, H. Hübner und dessen Schülern<sup>3)</sup> und Anderen verdanken, sind wir bis jetzt noch wenig in der Erkenntniss ihrer Structur vorgeschritten. Wir wissen nicht, in welcher Weise der Wasseraustritt aus einem acetylrten resp. benzoylrten u. s. w. *o*-Diamin bei dessen Condensation zur Anhydrobase stattfindet, ob nämlich das Sauerstoffatom des Säureradicales mit beiden Wasserstoffatomen einer und derselben Amidgruppe oder mit zwei Wasserstoffatomen verschiedener Amidgruppen austritt. Allerdings ist das ganz gleichgültig bei solchen Verbindungen, welche ausser der Anhydrogruppe



im Kohlenwasserstoffrest X keine anderen Substituenten enthalten, also z. B. beim Aethenyldiamidobenzol, sobald aber die Wasserstoffatome dieser Kohlenwasserstoffgruppe X durch andere Elemente resp. Atomgruppen ersetzt werden, ergibt sich die Möglichkeit mehrerer isomerer Verbindungen. So z. B. leiten sich vom *m-p*-Toluyldiamin zwei isomere Aethenyldiamidotoluole ab:



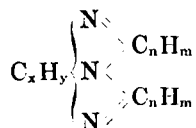
je nachdem die Methylgruppe im Benzolkern sich in der Parastellung zur Amidgruppe oder zum Stickstoffatom der Anhydrogruppe befindet, und wir wissen bis jetzt nicht, welche von diesen beiden Formeln der zuerst von Hobrecker aus Nitracetamidotoluol dargestellten Anhydrobase in der That zukommt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 920.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 677; IX, 1524; X, 1123.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 278; 209, 339; 210, 328; und diese Berichte an verschiedenen Stellen.

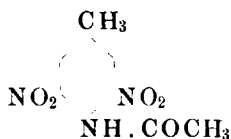
Zur Entscheidung dieser Fragen hoffte ich durch ein näheres Studium der Einwirkung der Säureanhydride auf *o*-Amidoanhydroverbindungen etwas beizutragen, ein Weg, auf welchem auch zugleich der Aufbau der Dianhydroverbindungen von der allgemeinen Formel



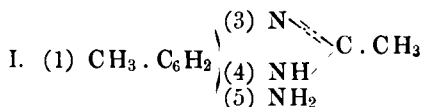
möglicher Weise zu erlangen war.

Obwohl meine Arbeiten nach dieser Richtung noch nicht abgeschlossen sind, möchte ich schon jetzt der Gesellschaft einige Resultate mittheilen, um mir dadurch das ungestörte Bearbeiten dieses Gebietes zu sichern.

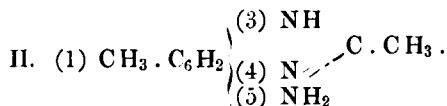
Als Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen habe ich das Dinitroacetoluid von der Constitution



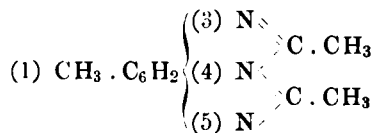
gewählt. Bei der Reduction dieser Verbindung sollte sich nach der Hobrecker'schen Reaction ein Aethenyltriamidotoluol bilden, welches eine der beiden folgenden Structurformeln besitzen konnte:



oder



Von einer Verbindung von der ersten Formel konnte man erwarten, dass sie als Endproduct andauernder Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Diäthylenyltriamidotoluol



ergeben würde; während die Entstehung einer Dianhydroverbindung

aus einem nach der zweiten (II.) Formel zusammengesetzten Körper sich ohne Annahme einer vorübergehenden Umlagerung in die erste Form nicht erklären liesse.

**Diamidoacettoluid,**



Die Darstellung des Dinitroacettoluids erfolgte hauptsächlich nach der von F. Beilstein und A. Kuhlberg<sup>1)</sup> angegebenen Vorschrift. Es ist zweckmässig, nicht mehr als 25 g Acettoluid in einer Portion zu nitriren, und darf die Temperatur nicht über 5° C. steigen. Man erhält dann an reinem Dinitroproduct bis 66 pCt. vom Gewichte des angewandten Acettoluids.

Will man die Bildung von Mononitroacettoluid möglichst vermeiden, so muss man auf 1 Theil Acettoluid 6 Theile Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 anwenden, oder auch Acettoluid in ein Gemisch von 4 Theilen Salpetersäure (1.52) und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure eintragen. Indessen muss man dann die Temperatur von 5° C. noch peinlicher innehalten, da die Einwirkung sehr heftig ist.

Zum Zwecke der Reduction wurde in einem geräumigen Kolben 1 Theil des Dinitroacettoluids in 8 Theilen concentrirter Salzsäure suspendirt und dazu allmählich 3 Theile Zinn eingetragen. Dabei steigt die Temperatur des Gemisches rasch bis zum Aufkochen und das Dinitroacettoluid geht in Lösung. Es wurde nun der Kolben noch etwa eine Stunde auf dem Sandbade erhitzt, darauf der Inhalt in einer Schale zur Trockniss abgedampft, mit Wasser aufgenommen und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die vom Schwefelzinn befreiten Lösungen wurden nun rasch bis zur Syrupconsistenz eingedampft und in der Kälte stehen gelassen. Es scheiden sich dann nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit dem Glasstabe, dicke, concentrisch gruppirte Nadeln des salzsauren Salzes des Reductionsproductes aus. Dieselben wurden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, aus welchem man sie rein weiss erhält, analysirt:

I. 1.4035 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 110° 0.0550 g Wasser.

II. 0.2024 g Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0.1365 g Chlorsilber.

III. 1.3482 g Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0.9037 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.		$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
H <sub>2</sub> O	3.91		4.00	4.35 pCt.
	II.	III.	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$
Cl	16.68	16.58	16.47	17.97 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

Dieses salzsaure Salz ist in Aether, Aceton und Benzol unlöslich, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Versetzt man es mit Platinchlorid, so entsteht ein dicker, fast schwarzer Niederschlag.

Ammoniak oder Natronlauge fällen in wässrigen Lösungen dieses Salzes grau gefärbte Flocken der freien Base. Dieselben wäscht man auf einem Filter mit etwas Wasser aus und trocknet auf porösem Porzellan. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man schliesslich die Substanz in hübschen, perlmutterglänzenden Stäbchen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten:

I. 0.2911 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 140—150° 0.0275 g Wasser.

II. 0.3138 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 110° C. 0.0293 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_9H_{13}N_3O + H_2O$	$C_9H_{11}N_3 + H_2O$
H <sub>2</sub> O	9.44	9.33	9.13	10.05 pCt.

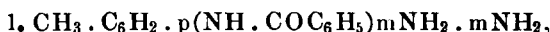
I. 0.2078 g Substanz (getrocknet bei 110°) gaben 0.4640 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser.

II. 0.1960 g Substanz (getrocknet bei 140—150°) gaben 0.4330 g Kohlensäure und 0.1141 g Wasser.

III. 0.2390 g Substanz (getrocknet bei 140—150°) gaben 48.7 ccm feuchten Stickstoff, bei 25° C. und 755.5 mm Barometerstand.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_9H_{13}N_3O$	$C_9H_{11}N_3$
C	60.89	60.25	—	60.33	67.08 pCt.
H	6.49	6.50	—	7.26	6.83 »
N	—	—	22.94	23.46	26.08 »

Die Analysen ergaben somit für die vorliegende Base die Zusammensetzung eines Diamidoacetylids,  $C_9H_{13}N_3O$ , ein um so mehr überraschendes Resultat, als das salzsaure Salz nur 1 Molekül Salzsäure enthält. Offenbar ist die Sachlage hier eine ähnliche wie bei dem Benzdiamidoparatolidid,



für dessen salzsaures Salz Kelbe ebenfalls nur 1 Molekül Salzsäure fand<sup>1)</sup>. Diese Eigenthümlichkeit erklärt Hübner durch die Annahme, dass »ein zuerst entstandenes benzoylirtes Triamid Wasser abgegeben hat und in das Salz einer Amidoanhydrobase übergegangen ist«. Es scheint mir wenig wahrscheinlich, dass bei der Darstellung des salzsauren Salzes die Wasserabspaltung stattgefunden hat; um hier die Entscheidung zu treffen, hätte man aus dem Salze die freie Base ausscheiden müssen, was Kelbe nicht gethan hat. Bei der von mir dar-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 318.

gestellten Substanz würde man die Erklärung Hübner's keineswegs anwenden können; es scheinen eher derartige acetylrte resp. benzoylrte Triamide schwach basische Eigenschaften zu besitzen, was vielleicht durch die gegenseitige Stellung der Amidgruppen bedingt ist.

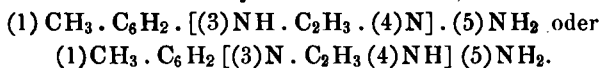
Das Diamidoacetoluid ist in Wasser fast gar nicht löslich; löslich in Eisessig und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Aceton, unlöslich in Benzol und Aether. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; im Capillarrohr erhitzt fängt es an sich bei etwa 250° zu schwärzen und schmilzt erst bei 262—264° unter gleichzeitiger Zersetzung. Auch bei monatelangem Liegen an der Luft verändert sich die Substanz nicht.

Bei dreistündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. wurde die Acetylgruppe aus dem Diamidoparaacetoluid nicht abgespalten. Diese grosse Beständigkeit der Verbindung findet ihre Erklärung darin, dass die concentrirte Salzsäure bei so hoher Temperatur zuerst wasserentziehend einwirkt und dieselbe in das beständigere salzsaure Amidoäthentoluylendiamin überführt.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure liefert Diamidoacetoluid einen kirschrothen Farbstoff, welcher durch Natriumacetat in braunen, amorphen Flocken gefällt wird, in Säuren und Alkalien gleich leicht löslich ist, ebenso löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Treibt man das Erhitzen des Diamidoacetoluids mit verdünnter Salpetersäure zu weit, so verschwindet auf einmal unter Entwicklung brauner Dämpfe der Stickoxyde die rothe Farbe der Lösung, und beim Eingiessen in Wasser fällt ein Nitrokörper in gelben Flocken aus.

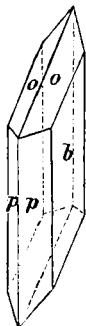
#### Aethenyltriamidotoluol,



Als bei einem Reductionsversuch auf 1 Theil Dinitroacetoluid, 10 Theile concentrirter Salzsäure und 5 Theile Zinn angewandt wurden, und nachdem die erste stürmische Reaction sich eingestellt hatte, noch 5 Stunden lang auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt wurde, schied sich aus den stark eingedampften Lösungen des Reactionsproducts ein in anscheinend dem rhombischen System angehörenden Tafeln krystallisirendes Chlorhydrat aus. Aus alkoholischen Lösungen scheidet sich dasselbe in schneeweissen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus. Versetzt man die wässrigen Lösungen dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak, so fallen ölige Tropfen einer Base zu Boden, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Die so erhaltene Krystallmasse wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, wodurch man sie schliesslich in sehr gut ausgebildeten, durchsichtigen, dem monoklinen System angehörigen Krystallen erhielt.

Die krystallographischen Messungen, welche ich Hrn. Prof. Dr. K. Haushoffer verdanke, theile ich im Folgenden mit:

»Krystallsystem monoklin,  
 $a : b : c = 1.5813 : 1 : 0.8216$ ,  
 $\beta = 82^\circ 44'$ .



Kleine, lebhaftglänzende Krystalle der Combination  $\infty P \infty (b)$ ,  $\infty P (p)$ ,  $-P (o)$ , gewöhnlich tafelförmig nach  $\infty P \infty$ ; selten eine Andeutung von  $\infty P \infty$ .

Gemessen	Berechnet
$p : o = *136^\circ 1'$	— — (vorn)
$p : b = *147^\circ 29'$	— —
$b : o = *124^\circ 32'$	— —
$p : o = 102^\circ 40'$	$102^\circ 57'$ (hinten).

Eine Auslöschungsrichtung auf  $b$  schneidet die Kante  $bp$  unter ca.  $33^\circ$  (im stumpfen Winkel  $\beta$ ).<sup>c</sup>

Haushoffer.

Beim Erhitzen auf  $100^\circ \text{C}$ . schmilzt die Verbindung unter Verlust eines Moleküls Krystallwasser und erstarrt nachher beim Erkalten zu einer glasigen, klaren und durchsichtigen Masse. Bei der Analyse ergab dieselbe für ein Aethenyltriamidotoluol genau stimmende Zahlen:

- I. 0.1537 g Substanz verloren bei  $100^\circ \text{C}$ . — 0.0155 g Wasser.  
 II. 0.2147 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.4718 g Kohlensäure und 0.1476 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	I.	II.	
$\text{H}_2\text{O}$	10.08	—	10.05 pCt.
C	—	59.93	60.33 »
H	—	7.63	7.26 »

- III. 0.1323 g der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz gaben 31.3 cem feuchten Stickstoffs bei  $20^\circ \text{C}$ . und 729 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3$
N	26.05	26.08 pCt.

Das Aethenyltriamidotoluol ist in siedendem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei  $100^\circ \text{C}$ .

Acetyläthenyltriamidotoluol,

- (1) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2[(3)\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot (4)\text{N}](5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  oder  
 (1) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2[(3)\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3(4)\text{NH}](5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Das Diamidoacetoluid veränderte sich auch nach mehrstündigem Kochen mit Eisessig nicht.

Uebergiesst man es mit Acetylchlorid, so löst es sich darin unter starker Wärmeentwicklung. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde die Lösung noch vier Stunden lang auf 140° C. erhitzt. Das Rohr öffnete sich ohne Druck. Das überschüssige Acetylchlorid wurde abdestillirt und der Rückstand aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt. Bei längerem Stehen schieden sich aus demselben kurze und derbe Nadeln aus, welche unscharf bei 130—150° C. schmolzen. Dieselben wurden nun mit Aether gewaschen und abermals aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen jetzt bei 166° C.

Unterdessen ist es mir aber gelungen, auf einem viel kürzeren Wege denselben Körper in grösseren, zu Analysen ausreichenden Mengen zu gewinnen.

Erhitzt man nämlich das Diamidoacetoluid mit Essigsäureanhydrid etwa fünf Minuten lang zum Kochen und lässt erkalten, so geseht in kurzem die ganze Masse zu einem Brei weisser Nadeln. Dieselben wurden durch Absaugen von überschüssigem Essigsäureanhydrid befreit, auf porösem Porzellan getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Benzollösungen schieden sich sehr schöne, concentrisch gruppirte, atlasglänzende, weisse Nadeln aus, welche bei 166° schmolzen.

- I. 0.2062 g Substanz gaben 0.4296 g Kohlensäure und 0.1162 g Wasser.  
 II. 0.0747 g Substanz gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoffs bei 23° C. und 718 mm Barometerstand.

	Gefunden	
	I.	II.
C	56.82	— pCt.
H	6.26	— »
N	—	14.02 »

Der analysirte Körper könnte seiner Bildungsweise nach das Triacetyltriamidotoluol oder das Acetyläthyltriamidotoluol oder endlich das Diäthyltriamidotoluol vorstellen.

Die erste Auffassung ist ausgeschlossen durch die Thatsache, dass auch das vorherbeschriebene Aethyltriamidotoluol bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid denselben bei 166° C. schmelzenden Körper liefert.

Um zwischen den beiden übrigen Formeln zu entscheiden, war es nöthig:

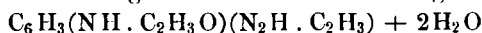
1. das Verhalten der Verbindung bei höherer Temperatur, und
2. die Einwirkung der concentrirten Salzsäure oder auch der Alkalien auf dieselbe zu studiren.

Was nun den ersten Punkt anbetrifft, so konnte man auch bei wochenlangem Trocknen der Verbindung bei einer 110° C. nicht über-

steigenden Temperatur keine Gewichtsconstanz erzielen. Bei 130 bis 140° tritt schon eine tiefergreifende Zersetzung ein<sup>1)</sup>.

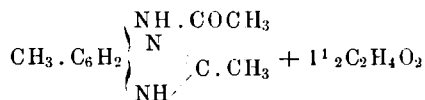
Unterwirft man die vorliegende Substanz der Destillation, so tritt erst bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur, unter starkem Aufblähen der Masse, die Entwicklung gelber Dämpfe ein, welche in der Vorlage zu einer glasigen, braunen Masse erstarrten. Gleichzeitig tritt deutlicher Geruch nach Acetamid auf, wohl ein Zeichen der vor sich gehenden Zersetzung. Das Destillat konnte ich der geringen Menge halber weder weiter reinigen noch analysiren.

Von besonderem Interesse war das Studium des Verhaltens der bei 166° C. schmelzenden Substanz gegen concentrirte Salzsäure. Im Jahre 1877 hat nämlich H. Salkowski in Gemeinschaft mit C. Rudolph<sup>2)</sup> gefunden, dass bei zehnstündigem Kochen des von der Chrysanissäure sich ableitenden Triamidobenzols mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung von der Zusammensetzung:

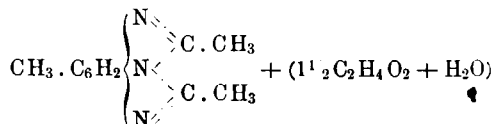


entsteht, welche beim Behandeln mit Salzsäure in das salzsaure Salz des Aethenyltriamidobenzols übergeht. Es war nun sehr wahrscheinlich, dass auch die von mir dargestellte Verbindung durch concentrirte Salzsäure in salzsaures Aethenyltriamidotoluol übergeführt wird. In der That erhielt ich durch mehrstündiges Kochen der fraglichen Substanz mit concentrirter Salzsäure die anscheinend dem rhombischen

<sup>1)</sup> Ich theile in Folgendem die Analysen der Substanz mit, welche so lange getrocknet war, bis sie 32.04 pCt. von ihrem Gewicht verloren hatte. (Der Formel



entspricht der Gewichtsverlust von 30.71 pCt.; während der Formel



36.86 pCt. entsprechen.)

I. 0.2252 g Substanz gaben 0.5121 g Kohlensäure und 0.1181 g Wasser.

II. 0.1189 g Substanz gaben 19.0 ccm feuchten Stickstoffs bei 20° C. und 720 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$
C	62.01	—	65.02	71.35 pCt.
H	5.82	—	6.40	5.94 »
N	—	17.39	20.68	22.70 »

<sup>2)</sup> H. Salkowski, diese Berichte X, 1692.



System angehörenden, sehr dünnen Täfelchen, welche unter dem Mikroskop die charakteristischen Abstumpfungen der spitzen Ecken zeigten, welche ich manchmal auch bei salzsaurem Aethenyltriamidotoluol beobachtet habe. Versetzt man die wässrige Lösung dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak, so krystallisirt in kurzer Zeit das Aethenyltriamidotoluol aus, welches durch Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als solches erkannt wurde.

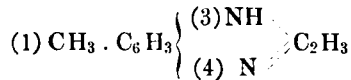
Die ursprüngliche, bei 166° C. schmelzende Verbindung kann somit nichts anderes sein, als das Acetyläthenyltriamidotoluol, welches anderthalb Moleküle Krystalleisessig enthält und für welches die Theorie:

57.26	pCt.	Kohlenstoff,
6.48	»	Wasserstoff,
14.33	»	Stickstoff

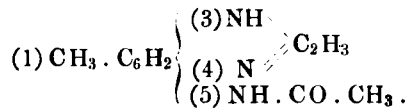
fordert.

Auf Grund dieser und Salkowski's früher erwähnter Beobachtung erscheint es sehr wahrscheinlich, dass bei der Condensation eines acetylrirten resp. benzoylrirten *o*-Diamins zur Anhydrobase der Wasseraustritt in der Weise stattfindet, dass das Sauerstoffatom des Carbonyls mit zwei Wasserstoffatomen verschiedener Ammoniakreste austritt.

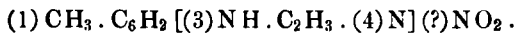
Dem Hobrecker'schen Aethenyltoluylendiamin würde dann die Formel



zukommen müssen, dem beschriebenen Acetyläthenyltriamidotoluol die Formel



Nitroäthenyltoluylendiamin,



Es war von Interesse zu erfahren, ob man vom Aethenyltoluylendiamin ausgehend zu demselben Aethenyltriamidotoluol gelangen könne, wie vom Dinitroacettoluid.

Zu dem Ende wurde aus Mono-*m*-nitroacettoluid nach Hobrecker's Angaben das Aethenyltoluylendiamin dargestellt. Dasselbe wurde unter Kühlung in die vierfache Gewichtsmenge Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) eingetragen, in der es sich ohne merkliche Temperaturerhöhung löste. Das Reactionsproduct wurde dann in das etwa fünf-

bis zehnfache seines Volumens kalten Wassers gegossen und einige Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich dann röhliche Nadelchen eines, wie Ladenburg<sup>1)</sup> angiebt, salpetersauren Nitroäthyntoluyldiamins aus, aus deren wässriger Lösung Ammoniak das freie Nitroäthyntoluyldiamin ausfällt. Da indess die Menge des sich freiwillig ausscheidenden Nitrats ziemlich gering war, so wurden die Filtrate von demselben mit Soda neutralisirt. Dabei fallen harzige Klumpen aus, welche abfiltrirt, in siedendem, ammoniakhaltigen Wasser gelöst, noch bedeutende Mengen von reinem Nitroäthyntoluyldiamin ausscheiden.

Das Nitroäthyntoluyldiamin scheint Ladenburg nicht in den Händen gehabt zu haben, weswegen ich die Verbindung analysirte und die Eigenschaften desselben hier angeben möchte. In siedendem Wasser ziemlich löslich, scheidet sich dieser Körper beim Erkalten der Flüssigkeit fast völlig aus in hübschen, zu Büscheln vereinigten, derben Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser ihren gelben Farbenton völlig verlieren. In gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Eisessig ist die Substanz grösstentheils, besonders in der Hitze sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 201—202° C. und enthält kein Krystallwasser.

I. 0.2156 g Substanz (bei 110° C. getrocknet) gaben 0.4496 g Kohlensäure und 0.0981 g Wasser.

II. 0.0985 g Substanz (lufttrocken) gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoffs bei 20° C. und 720 mm Barometerstand<sup>2)</sup>.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_9N_3O_2$
	I.	II.	
C	56.78	—	56.54 pCt.
H	5.05	—	4.71 »
N	—	20.77	21.98 »

Das Reductionsproduct dieses Nitroäthyntoluyldiamins in reinem Zustande zu gewinnen, gelang mir bis jetzt nicht. Ebenso hat die Reduction des Dinitroacetylids mit alkoholischem Schwefelammonium bis jetzt kein bestimmtes Resultat ergeben.

Es muss somit vorläufig unentschieden bleiben, welche Constitution dem beschriebenen Nitroäthyntoluyldiamin zukommt.

Die mitgetheilten Versuche habe ich in den Laboratorien der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin und der Technischen Hochschule in München ausgeführt.

München, 20. März 1886.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 677.

<sup>2)</sup> Der etwas zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt ist wohl durch geringen Feuchtigkeitsgehalt der Substanz zu erklären.