

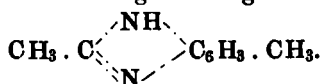
366. P. Boessneck: Ueber Acetylorthotoluyldiamin  
( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = 1 : 3 : 4$ ) und Acetylasimidotoluol.

(Eingegangen am 24. Juni.)

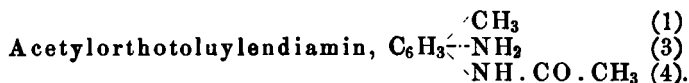
In Beilstein's »Handbuch der organischen Chemie«, 1. Auflage, findet sich auf Seite 2048 der Satz: »Die Säurederivate der *o*-Diamine sind nicht existenzfähig: sie zerfallen im Momente der Bildung in Wasser und ein Anhydrid, das Amidin.« Trotzdem ist auf Seite 2038 das Benzoylorthotoluyldiamin — von Hübner dargestellt — beschrieben.

Heute bin ich in der Lage, über das Acetylorthotoluyldiamin berichten zu können, welches sich mit der grössten Leichtigkeit bildet und isolirt werden kann.

*m*-Nitro-*p*-acettoluidid ist von verschiedenen Forschern, zuerst von Hobrecker<sup>1)</sup>, der Reduction unterworfen worden. Immer erhielt man unter gleichzeitiger Wasserabspaltung das Aethenyltoluylenamidin,



Nietzki<sup>2)</sup> gelang es, das *p*-Nitroacetanilid durch eine gelinde Reduction in *p*-Amidoacetanilid überzuführen, so dass also die Acetylgruppe intact bleibt, und nach meinen Versuchen kommt man auf eben diese Weise — mit Eisen und verdünnter Essigsäure — vom *m*-Nitro-*p*-acettoluidid ausgehend zum



Behandelt man eine Lösung von *m*-Nitro-*p*-acettoluidid in Eisessig auf dem Wasserbade mit Eisenspähnen, so erfolgt unter Reduction und Wasserabspaltung die Bildung des Aethenyltoluylenamidins von Hobrecker (Schmelzpunkt 197—198°, gefunden 198°). Uebergiesst man jedoch das *m*-Nitro-*p*-acettoluidid mit Wasser, erwärmt im Wasserbad und giebt Essigsäure in kleinen Mengen, Eisenspähne im Ueberschusse hinzu, so verschwindet der Nitrokörper unter Bildung des Acetylorthotoluyldiamins. Die Reaction wird durch Zusatz von etwas Alkohol, der den Nitrokörper löst und eine innigere Berührung mit dem Reductionsmittel veranlasst, wesentlich beschleunigt. Sobald die gelbe Farbe der Nitroverbindung gewichen und sich die Masse in ver-

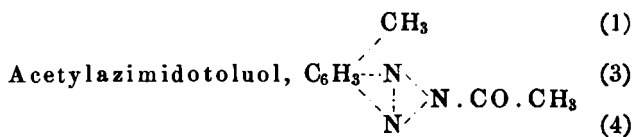
<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 920.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 343.

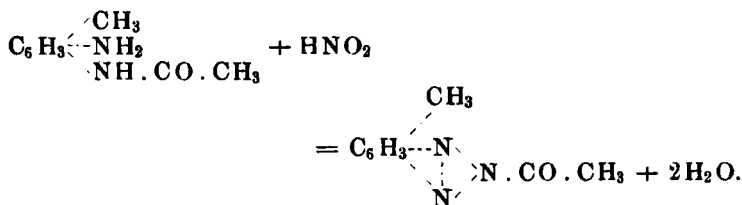
dünnter Essigsäure leicht löst, ist die Reduction beendet. Behufs Isolirung des Acetylorthotoluylendiamins versetzt man die mit Wasser verdünnte Masse mit Soda, bis stark alkalische Reaction vorherrscht, und kocht zur vollständigen Abscheidung des Eisens längere Zeit. Nach kurzem Absitzenlassen wird durch ein Faltenfilter filtrirt und der Niederschlag noch einige Male mit heissem Wasser oder besser Weingeist nachgewaschen. Das Acetylorthotoluylendiamin scheidet sich beim Eindampfen des Filtrates auf der Oberfläche als Oel ab und erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die nun leicht von der Lösung des essigsauren Natriums getrennt werden kann. Da das Acetylorthotoluylendiamin in Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist, krystallisirt man es am besten aus heissem Wasser um und erhält es alsdann in Blättchen vom Schmelzpunkte 130—131°. Die Base unterliegt schon beim Liegen an der Luft der Oxydation, weshalb sie kaum rein weiss zu erhalten ist, sondern leicht gelblichbraun gefärbt erscheint. Platinchlorid bewirkt in der salzsauren Lösung unter Oxydation intensive Rothfärbung; bei der Bestimmung der Salzsäure im Chlorhydrat mit Silbernitrat tritt eine theilweise Reduction zu Silber ein. Aus diesen Gründen wurde von einer Analyse der Verbindung abgesehen; sie ist durch ihr chemisches Verhalten genügend als Acetylorthotoluylendiamin charakterisirt, besonders durch die Erscheinungen bei Einwirkung der salpetrigen Säure und die schliessliche Ueberführung in Azimidotoluol.

Das acetylrte Orthotoluylendiamin ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, bedeutend mehr als die durch Wasserabspaltung daraus entstehende Anhydrobase; sie wird ausserdem von Benzol, Aether und vor allem von Alkohol reichlich aufgenommen.

Durch Destilliren der Base entsteht unter Wasserabspaltung das schon mehrfach erwähnte Aethenyltoluylenamidin; sie verhält sich also ganz analog der Hübner'schen Benzoylverbindung.



Versetzt man die Lösung des Acetylorthotoluylendiamins in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit, so scheidet sich augenblicklich ein weisser Körper aus, der unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Nadelchen erscheint. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig erhält man die Verbindung sofort im Zustande chemischer Reinheit. Es liegt das Acetylazimidotoluol vor, und die Einwirkung des Nitrits auf die primäre Base erfolgte also nach folgender Gleichung:

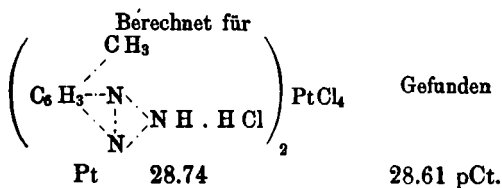


Das Acetylazimidotoluol ist, ganz seiner chemischen Constitution entsprechend, ein indifferenten Körper; es löst sich weder in Alkalien noch verdünnten, kalten Mineralsäuren und scheidet sich daher bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Acetylorthotoluyldiamin sofort aus. Die Reaction verläuft so glatt, dass sie zum Nachweis der kleinsten Menge des acetylrten Orthodiamins dienen kann.

Der acetylrte Azimidkörper besitzt ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen; er schießt aus Alkohol oder Eisessig in prächtigen, farblosen Nadeln an, deren Länge nur durch die Grösse des Krystallisationsgefässes bedingt ist. Er siedet unzersetzt und schmilzt bei 130.5°.

Durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure entsteht Orthotoluyldiamin ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ ).

Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt beim Kochen mit Mineralsäuren. Unter Entweichen von Essigsäure geht das Acetylazimidotoluol in Lösung, und beim Verdunsten der z. B. durch längeres Erhitzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Lösung scheidet sich das Sulfat des Azimidotoluols — bereits von Ladenburg<sup>1)</sup> beschrieben — in deutlichen Krystallen aus. Dieses Salz besitzt keine constante Zusammensetzung, es wird schon durch Wasser unter theilweiser Abscheidung der Base zersetzt, welche durch Uebersättigen mit Alkali, Ausschütteln mit Aether und Verdunstenlassen desselben gewonnen werden kann; sie erstarrt nach kurzer Zeit beim Reiben mit einem Glasstabe. Zur Analyse wurde die salzsaure Lösung des Azimidotoluols mit Platinchlorid versetzt; sofort scheidet sich das Platinchloriddoppelsalz in prächtigen, goldglänzenden Blättchen aus, die, gut gewaschen und bei circa 80° C. getrocknet, beim Glühen den berechneten Platingehalt ergaben.



<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 220.

Aus den beschriebenen Reactionen ergibt sich eine einfache Darstellungsmethode der Azimidokörper; die Ausbeuten sind bei den glatten Umsetzungen vorzügliche.

Leipzig-Lindenau, den 23. Juni 1886.

### 367. Karl Polstorff: Ueber Oxydimorphin.

(Eingegangen am 25. Juni.)

In Gemeinschaft mit K. Broockmann habe ich früher<sup>1)</sup> gezeigt, dass bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Morphin stets das gleiche Oxydationsproduct, das Oxydimorphin, entsteht, welches aus seiner Lösung in überschüssigem Ammoniak durch Erwärmen in reiner, krystallinischer Form abgeschieden, die Zusammensetzung  $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$  besitzt, und ferner, dass dieses jedenfalls identisch ist mit dem von Schützenberger<sup>2)</sup> durch Erwärmen von Silbernitrit mit salzsaurem Morphin in wässriger Lösung auf 60° gewonnenen Oxymorphin, für welches Schützenberger die Formel  $C_{17}H_{19}NO_4$  aufgestellt hatte. Dieselbe Formel  $C_{17}H_{19}NO_4$  hatte denn auch O. Hesse<sup>3)</sup> für das zuerst von Pelletier<sup>4)</sup> beobachtete Pseudomorphin aufgestellt und dieses für identisch mit dem Oxymorphin Schützenberger's erklärt. Spätere Untersuchungen, für welche das Material durch Erwärmen von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit bezw. Kaliumnitrit dargestellt wurde, führten O. Hesse<sup>5)</sup> dann aber zu der Annahme, dass die Formel  $C_{17}H_{19}NO_4$  nicht dem Alkaloïd selbst, sondern einem Hydrat desselben zukomme und die bei 130° getrocknete Base nach der Formel  $C_{17}H_{17}NO_3$  zusammengesetzt sei.

Diese Formel differirt mit derjenigen, welche Broockmann und ich für die in gleicher Weise und durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Morphin erhaltene Base aufgestellt haben, abgesehen von der Verdoppelung unserer Formel, um 1 Wasserstoffatom.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 86 und Archiv d. Pharmac. 1880, 401.

<sup>2)</sup> Bulletin de la société Chim. 1885, 4, 176.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 141, 87.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 10, 49.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 234.