

186. P. L. Hobbs: Ueber einige Derivate des Orthotolidins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCVI.]

[Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Das soeben erschienene Heft 4 der Berichte enthält eine Arbeit von A. Gerber über Derivate des Orthotolidins, deren Ergebnisse mit einigen von mir angestellten Versuchen zusammenfallen. Um Collision zu vermeiden, will ich daher schon jetzt ganz kurz die Resultate meiner Untersuchungen veröffentlichen, obgleich dieselben zur Zeit noch nicht vollständig zum Abschlusse gelangt sind.

Als Ausgangsmaterial diente ein ziemlich reines Tolidin vom Schmelzpunkt 112° — 114° , welches mir Hr. Prof. Hofmann gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz dasselbe genau bei 128° , wie Schultz¹⁾ es später angegeben hat, und nicht bei 112° , wie früher von ihm²⁾ und auch von Petriew³⁾ behauptet wurde. Es krystallisirt in schönen, etwas röthlich gefärbten Blättchen, welche gegen Chlor- und Bromdämpfe sehr empfindlich sind und dadurch intensiv blau gefärbt werden.

Das Diacetylorthotolidin, welches durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base erhalten wird, schmilzt über 310° , ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich und krystallisirt aus heissem Eisessig in schönen, etwas gefärbten Nadeln.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	I.	II.
C	72.97	72.54	72.76 pCt.
H	6.76	6.28	6.88 »
N	9.46	—	— »
O	10.81	—	— »
	100.00		

Die Dibenzoylverbindung entsteht leicht, wenn Tolidin mit Benzoylchlorid gekocht wird. Es ist ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, der ebenfalls aus heissem Eisessig in schneeweissen, bei 259° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

	Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C	80.00	79.62 pCt.
H	5.71	5.95 »
N	6.67	— »
O	7.62	— »
	100.00	

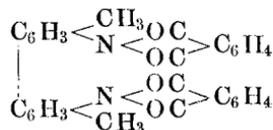
1) Schultz, die Chemie des Steinkohlentheers 1886, I, 361.

2) Schultz, diese Berichte XVII, 467.

3) Petriew, diese Berichte VI, 557.

Das Condensationsproduct von Orthotolidin und Phtalsäureanhydrid krystallisirt aus Benzol in dunkelbraunen Nadeln, die bei 307° schmelzen.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.
C	76.27	—	76.03 pCt.
H	4.24	—	4.51 »
N	5.93	5.32	— »
O	13.56	—	— »
	100.00		

Das Urethan krystallisirt aus Alkohol in grossen blassrothen Nadeln, die constant bei 187° schmelzen.

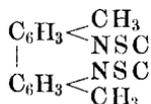
	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.
C	67.45	67.30	— pCt.
H	6.74	6.89	— »
N	7.84	—	8.14 »
O	17.97	—	— »
	100.00		

Das Formylderivat bildet mikroskopische Nadeln und schmilzt bei 254° . Eine Stickstoffbestimmung ergab 10.84 pCt. Stickstoff. Die Theorie verlangt für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ 10.45 pCt. Bei der Destillation liefert es einen in Salzsäure löslichen Körper, der durch Ammoniak aus dieser Lösung in schönen, bei 121° schmelzenden Nadeln gefällt wird und die Eigenschaften eines Amidins besitzt.

Tolidylsenföhl.

Durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Orthotolidin und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure bildet sich ein Körper, der aus Benzol in prachtvollen durchsichtigen massiven, bei 157° schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Die Analyse desselben ergibt Zahlen, welche auf die Formel



stimmen.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{16}H_{12}N_2S_2$	I.	II.	III.	
C	64.87	65.13	—	—	pCt.
H	4.05	4.50	—	—	»
N	9.46	—	—	9.52	»
S	21.62	—	21.03	—	»
	100.00				

Orthodikresol.

Das Orthodikresol lässt sich leicht rein darstellen durch langsames Erhitzen und schliesslich stärkeres Kochen einer verdünnten Lösung des Tetrazoditolylsulfats oder -chlorids. Beim Abkühlen scheidet sich das *o*-Dikresol in kaum gefärbten grossen breiten, bei 156° schmelzenden Nadeln ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bleibt der Schmelzpunkt constant bei 157°.

Die bei 120—130° getrocknete Substanz ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$	Gefunden
C	78.51	78.45 pCt.
H	6.54	6.98 »
O	14.95	— »
	100.00	

Die Benzoylverbindung des *o*-Dikresols lässt sich durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz des *o*-Dikresols darstellen und krystallisiert aus Eisessig in langen Nadeln, die bei 185° schmelzen.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4$	Gefunden
C	79.62	79.11 pCt.
H	5.21	5.59 »
O	15.17	— »
	100.00	

Das Acetylderivat entsteht beim Kochen des *o*-Dikresolkaliums mit Essigsäureanhydrid und bildet lange Nadeln (aus Alkohol), welche bei 131° schmelzen.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$	Gefunden
C	72.48	72.66 pCt.
H	6.04	6.21 »
O	21.48	— »
	100.00	

Die Alkylhalogenide liefern mit dem *o*-Dikresol leicht alkylirte Derivate. Die Aethylverbindung schmilzt bei 156°, wie auch

Schultz¹⁾ gefunden hat, und krystallisirt aus heissem Alkohol in schillernden Blättchen. Das Propylderivat bildet eine bei 115° schmelzende Verbindung, welche in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich ist und schneeweisse Blättchen darstellt. Amyljodid liefert eine bei 69° schmelzende Amylverbindung, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist und besonders schön aus Amylalkohol in dicken Nadeln oder Prismen krystallisirt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auch ein Dinitro-*o*-dikresol erhalten habe, welches offenbar mit dem von Hrn. Gerber beschriebenen identisch ist.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₆	I.	II.
C	55.26	55.50	— pCt.
H	3.95	4.51	— »
O	31.58	—	— »
N	9.21	—	9.43 »

187. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung und das Acetoxim.

(Eingegangen am 17. März.)

Bei unserer Untersuchung über die Raoult'sche Methode (der Moleculargewichtsbestimmung gelangten wir zu dem Ergebnisse, dass das Verfahren der organischen Chemie ausgezeichnete Dienste leisten könne, dass dasselbe aber mit grosser Vorsicht anzuwenden²⁾, und vor allem, wenn irgend möglich, nur Eisessig, nicht aber Benzol¹⁾ oder Wasser als Lösungsmittel zu benutzen sei³⁾. Eine soeben erschienene Mittheilung E. Beckmann's⁴⁾ ist in hohem Maasse geeignet, diese unsere Aussage zu bekräftigen. Beckmann findet das Moleculargewicht des Acetoxims, Campheroxims und anderer Oxime doppelt so gross, als sie bisher angenommen, auf Grund von

¹⁾ Schultz, diese Berichte XVII, 467.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XXI, 538.

³⁾ Auwers, diese Berichte XXI, 708.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 766.