

### 534. R. Nietzki und Richard Rösel: Ueber das benachbarte Tetramidotoluol.

(Eingegangen am 10. November.)

Tetramidoderivate des Tolpols waren bisher noch nicht bekannt, wir versuchten deshalb, auf ähnlichen Wegen zu denselben zu gelangen, auf denen der Eine von uns gemeinschaftlich mit E. Hagenbach<sup>1)</sup> und L. Schmidt<sup>2)</sup> zwei isomere Tetramidobenzole erhielt.

Zunächst wurde versucht, in ähnlicher Weise, wie dieses früher mit dem *m*-Phenylendiamin geschah, in das Toluylendiamin von der Stellung:  $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 : \overset{2}{\text{N}}\text{H}_2 : \overset{4}{\text{N}}\text{H}_2$  zwei Nitrogruppen einzuführen und diese durch Reduction in Amidogruppen zu verwandeln.

Dieses Verfahren hatte vom *m*-Phenylendiamin zum symmetrischen Tetramidobenzol geführt, bei dem Toluylendiamin liegt dagegen nur die Möglichkeit einer Bildung der unsymmetrischen oder der benachbarten Modification vor.

Das zuerst von Tiemann beschriebene Diacetylderivat des *m*-Toluylendiamins wurde, gemischt mit etwa 20 pCt. Harnstoffnitrat, in die sechsfache Menge mit Schwefelsäure destillirter Salpetersäure allmählich eingetragen und dabei die Reactionstemperatur stets auf + 5 bis 10° C. gehalten. Das durch Eis ausgefällte Product erwies sich als ein Gemenge des erwarteten Dinitrokörpers mit dem schon bekannten Mononitroderivat.

Eine Trennung des Körpers bereitete anfangs Schwierigkeiten, sie gelang jedoch leicht nach dem Verseifen der Acetylderivate, denn das Dinitrotoluylendiamin ist in verdünnten Säuren unlöslich, während sich das Mononitroproduct leicht darin löst.

Diese Verseifung kann sowohl mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) als auch mit verdünnter Alkalilauge vorgenommen werden. Bemerkenswerth ist, dass sich Dinitrotoluylendiamin in Alkalilauge löst und durch Säuren daraus wieder abgeschieden wird. Auf dieser Eigenschaft beruht die zweckmässigste Methode, den in indifferenten Mitteln äusserst schwer löslichen Körper zu reinigen.

Der Körper bildet feine goldgelbe Nadeln, welche über 300° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Formel:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_2$	I.	II.	
C	39.62	39.90	—	
H	3.77	4.10	—	›
N	26.42	—	26.72	›

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 328.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1648.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Nitrokörper reducirt. Da es nicht gelang, ein Zinndoppelsalz oder Chlorhydrat aus dem Reductionsgemisch zu krystallisiren, so wandten wir hier eine Methode an, welche beim benachbarten Tetramidobenzol zum Ziele geführt hatte.

Die filtrirte zinnhaltige Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und reichlich Alkohol hinzugefügt.

Das dadurch schwerlöslich abgeschiedene Sulfat wurde mit Wasser gewaschen, alsdann in heisser, mässig verdünnter Salzsäure gelöst und daraus durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol abgeschieden.

Man erhält so das Salz in kleinen, nahezu farblosen Blättchen.

Die Analyse führte zu der Formel eines zweisäurigen Tetramidotoluolsulfats:  $C_7H_4(NH_2)_4H_2SO_4$ .

	Berechnet	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	33.60	33.91	33.80	—	—	—	—	pCt.
H	5.60	6.26	5.63	—	—	—	—	»
N	22.40	—	—	22.55	22.63	—	—	»
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39.20	—	—	—	—	39.42	39.33	»

Setzt man der salzsauren Lösung des Sulfats reichlich Schwefelsäure zu und wäscht nur wenig mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus, so entsteht das, ebenfalls in Blättchen krystallisirende, viersäurige Sulfat  $C_7H_4(NH_2)_4(H_2SO_4)_2$ .

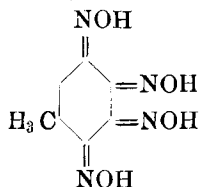
	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56.32	55.98 pCt.

Das Tetramidotoluol lässt sich im Zustande der freien Base nicht darstellen, da sich diese, aus ihren Salzen abgeschieden, an der Luft schnell oxydirt.

Durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel wird die Lösung der Salze gebräunt, ohne dass es gelang, ein charakteristisches Oxydationsproduct zu erhalten. Mit Orthodiketonen bildet es die unten beschriebenen Doppelazine.

Letztere Thatsache spricht deutlich für die benachbarte Stellung der Amidogruppen. Es war nun vorauszusehen, dass sich ein benachbartes Tetramidotoluol von derselben Constitution aus dem von Goldschmidt und Strauss dargestellten Tetraisonitrosoorcin würde erhalten lassen.

Dieser Verbindung kommt nach v. Kostanecki die Constitutionsformel zu:



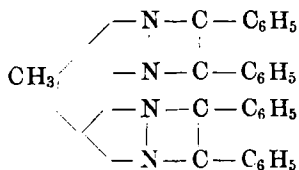
Wir stellten dieselbe aus Dinitrosoorcin nach den Angaben von Goldschmidt und Strauss dar, und erhielten daraus durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Tetramidotoluolsulfat, welches sich in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen identisch zeigte.

Die Analyse entsprach der Formel:  $C_7H_4(NH_2)_4H_2SO_4$ .

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	33.60	33.78	—	—	
H	5.60	6.13	—	—	»
N	22.40	—	22.49	—	»
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39.20	—	—	39.50	»

Auch das viersäurige Sulfat konnte dargestellt werden.

Von den beiden Darstellungsmethoden des Körpers erwies sich die zuletzt beschriebene als die vortheilhaftere, da sie nicht nur schneller zum Ziele führt, sondern auch erheblich bessere Ausbeuten liefert. Wir bedienten uns derselben deshalb für die Beschaffung des für die nachfolgenden Versuche nöthigen Materials. Mit Benzil condensirt sich das Tetramidotoluol zu einem Chinoxalin, dessen Analyse zu der Formel:



führte.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	84.00	84.31	—	
H	4.80	5.29	—	»
N	11.20	—	11.39	»

Man erhält diesen Körper, indem man das Tetramidotoluolsulfat unter Zusatz von Natriumacetat in Alkohol löst und überschüssiges Benzil in heisser alkoholischer Lösung hinzugefügt.

Nach längerem Erhitzen scheidet sich der Körper in feinen gelben, in Alkohol und Eisessig schwer löslichen Nadeln ab. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in rother Farbe, welche beim Verdünnen durch Roth in Gelb übergeht. Das aus Toluylendiamin dargestellte Tetramidotoluol bildete ein Chinoxalin von ganz gleichen Eigenschaften. Die Schwefelsäurelösung zeigte dieselbe Farbe und auch die Schmelzpunkte (222—225°) stimmten fast genau überein.

Mit Krokonsäure wurde ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Azin erhalten. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich und konnte nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

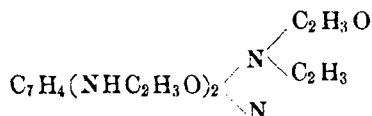
Die analytischen Resultate stimmten deshalb auch nur annähernd auf die Formel:  $C_5H_2O_3 = N_2 = C_7H_4 = N_2C_5H_3O_3$ .

Erhitzt man das Tetramidotoluolsulfat mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so entsteht eine, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Substanz, welche in farblosen, bei  $305^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Analyse führte zu der Bruttoformel:  $C_{15}H_{20}N_4O_4$ .

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	56.25	56.40	—	pCt.
H	6.25	6.78	—	»
N	17.50	—	17.40	»

Diese Formel lässt vermuthen, dass hier ein Triacetyläthentetramidotoluol von der Formel:



vorliegt.

Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht der Körper in Lösung, und Ammoniak fällt daraus farblose Blättchen vom Schmelzpunkt  $282^{\circ}$ . Die hier entstandene neue Base konnte wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht im zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. Ein daraus dargestelltes Pikrat lieferte jedoch Zahlen, welche vermuthen liessen, dass durch die Säurebehandlung eine Acetylgruppe entfernt und ein Diacetyläthentetramidotoluol entstanden sei.

	Ber. für $C_{13}H_{16}N_4O_2 \cdot C_6H_3NO_4$	Gefunden
C	48.20	48.47 pCt.
H	4.01	4.56 »

Basel. Universitätslaboratorium.