

Von mehreren Seiten also wird auf die Wichtigkeit dieser Körper als Nährstoffbestandtheile hingedeutet. Ihr Vorkommen sowohl wie ihre Wirkung auf Fehling'sche Lösung lässt es kaum vermeiden, dass bei jeder Analyse, wo sonst auf wahre Glucosen oder Kohlenhydrate gerechnet wird, man wirklich mit nachweisbaren Mengen Pentagluosen zu thun hat. Auch den Nährwerth derselben darf man nicht ohne Weiteres demjenigen der wahren Kohlenhydrate gleichstellen, sondern er verlangt eine eingehende Untersuchung.

Jedenfalls verdienten diese Körper eine grössere Aufmerksamkeit, als ihnen bis jetzt geschenkt worden ist.

Mit ihrer weiteren Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Lafayette, Indiana, U. S. A., im December 1890.

Chemisches Laboratorium, Purdue University.

626. Otto Fischer und Ludwig Sieder: Ueber das *o*-Amido-*p*-ditolylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. December.)

Diese Arbeit verdankt ihre Entstehung dem Wunsche, substituirte *o*-Diamine bezüglich ihres Verhaltens zu oxydirenden Agentien kennen zu lernen. Bekanntlich hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit E. Hepp erkannt, dass bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins mit Eisenchlorid Diamidophenazin entsteht. Es musste sich nun die Frage aufdrängen, ob sich am Stickstoff substituirte *o*-Diamine ähnlich oder verschieden verhalten.

Die substituirten *o*-Diamine sind noch wenig untersucht. Auf der Suche nach einem bequem zugänglichen monosubstituirten *o*-Diamin sind wir auf das *o*-Amido-*p*-ditolylamin gestossen, welches ziemlich leicht zu gewinnen ist. Als Ausgangsmaterial diente das von Leilmann¹⁾ beschriebene *o*-Nitroditolylamin, welches wir mit Zinn und Salzsäure reducirten, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzintten und die Base mit Alkali fällten. Sie wurde mit Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und durch Verdunsten des Lösungsmittels in schwach röthlich gefärbten Nadeln erhalten. In vollkommen weissen schönen Prismen erhält man das Diamin aus heissem Ligroin; sein Schmelzpunkt wurde bei 109⁰ gefunden. Am Lichte

¹⁾ Diese Berichte XV, 831.

färbt sich die Base nach kurzer Zeit etwas braunroth; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie mit schön blauer Farbe gelöst, welche durch Kochen oder längeres Stehen in Grün übergeht.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$ |
|---|----------|------|----------------------------|
| C | 79.4 | 79.1 | 79.2 pCt. |
| H | 7.7 | 7.6 | 7.5 » |
| N | 13.2 | — | 13.2 » |

Das *o*-Amido-*p*-ditolylamin bildet schön krystallisirende Salze. Das Chlorhydrat ist durch Eindampfen der salzsauren Lösung leicht in schönen weissen Nadeln erhältlich. Ebenso das Oxalat, welches durch Zusammengiessen der nicht zu verdünnten heissen alkoholischen Lösungen der Base und Oxalsäure gewonnen wird. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aus siedendem Wasser sowie aus Alkohol leicht rein zu erhalten.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 + C_2H_2O_4$ |
|---|----------|--|
| C | 62.9 | 63.5 pCt. |
| H | 6.1 | 5.9 » |
| N | 9.2 | 9.2 » |

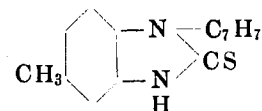
Das Pikrat, in heisser alkoholischer Lösung dargestellt, bildet braunrothe Krystalle.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 + C_6H_2 \begin{matrix} < O H \\ < (N O_2)_3 \end{matrix}$ |
|---|----------|--|
| C | 54.4 | 54.4 pCt. |
| H | 4.8 | 4.3 » |

Monacetylamidoditolylamin. Durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wird das Diamin in eine Monacetylverbindung übergeführt, welche aus Alkohol in weissen Prismen krystallisirt und bei 126° schmilzt.

| | Gefunden | Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 75.3 | 75.6 pCt. |
| H | 7.3 | 7.1 » |
| N | 11.4 | 11.0 » |

Sulfoharnstoff, $C_{15}H_{14}N_2S$,

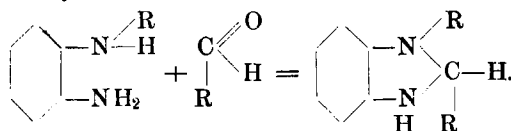


Wird das Diamin mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung 8—10 Stunden gekocht, so scheiden sich aus der gelb gewordenen Lösung beim Erkalten schwach gelbgefärbte Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol den anhängenden gelben Farbstoff verlieren und in völlig weissen Prismen vom Schmelzpunkte 270° erhalten werden. Der Sulfoharnstoff ist gegen Säuren beständig,

wird von concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst, ist unlöslich in Wasser, schwer in Ligroin, leicht in heissem Alkohol und Benzol auflösbar.

| | Gefunden bei 110° getrocknet | Berechnet |
|---|---------------------------------|-----------|
| C | 70.3 | 70.8 pCt. |
| H | 6.0 | 5.5 » |
| S | 12.2 | 12.6 » |
| N | 11.1 | 11.0 » |

Einwirkung von Aldehyden auf *o*-Amido-*p*-ditolylamin. Aldehyde wirken bekanntlich nach den Versuchen von Ladenburg und Hinsberg auf *o*-Diamine unter Bildung von substituirten Anhydrobasen ein. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, wie Aldehyde auf am Stickstoff monosubstituirte Diamine einwirken. Es zeigte sich dabei, dass unter Wasseraustritt 1 Molekül des Diamins mit 1 Molekül des Aldehyds in Reaction tritt, wobei Basen gebildet werden, welche sich von den Dihydroamidinen ableiten z. B.:

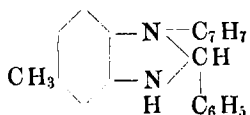


Auch diese Basen zeigen die Beständigkeit der Anhydrobasen und werden durch Säuren nicht gespalten.

Benzaldehyd und *o*-Amidoditolylamin. Mischt man gleiche Moleküle dieser Körper, so tritt sofort Reaction ein, wodurch die Base vom Bittermandelöl mit röthlich-gelber Farbe gelöst wird. Man beendet die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade und setzt zweckmässig von vornherein ein paar Tropfen Alkohol zu. Beim Erkalten scheidet sich das Condensationsproduct als ein Brei von röthlich-gelben Krystallen ab, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle weiss werden und aus langen, sternförmig gruppirten Nadeln bestehen, welche bei 156° schmelzen.

| | Gefunden | Ber. für C ₂₁ H ₂₀ N ₂ |
|---|----------|---|
| C | 83.8 | 84.0 pCt. |
| H | 6.6 | 6.6 » |
| N | 9.5 | 9.3 » |

Der Base kommt demgemäss die Constitution



zu. Sie bildet schöne farblose Salze. So z. B. löst sie sich leicht

in heisser Salzsäure und scheidet durch Concentration das Hydrochlorat in langen weissen Prismen ab.

Platinsalz. Dasselbe bildet aus Alkohol krystallisirt schöne orangegefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 271°.

| | | |
|--------------------------|--|------------|
| Gef. bei 110° getrocknet | Ber. für $(C_{21}H_{20}N_2HCl)_2 + PtCl_4$ | |
| Pt | 19.5 | 19.4 |
| | | 19.47 pCt. |

Goldsalz, wird ebenfalls am besten in alkoholischer Lösung dargestellt und krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in schönen goldgelben Nadeln.

| | | |
|--------------------------|--|-----------|
| Gef. bei 110° getrocknet | Ber. für $(C_{21}H_{20}N_2HCl) + AuCl_3$ | |
| Au | 30.3 | 30.7 pCt. |

Salicylaldehyd und *o*-Amido-*p*-Ditolylamin. Beide Körper färben sich beim Mischen schön rothgelb. Die durch Erwärmen unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol beendigte Reaction führt zu einem rothgefärbten, krystallinischen Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Krystallen erhalten wird. Der Körper ist in Wasser, Aether und Ligroin schwer, in Benzol leicht löslich und schmilzt bei 160°. Er löst sich sehr schwer in Salzsäure, leicht in heisser verdünnter Schwefelsäure.

| | | |
|----------|-----------------------------|----------|
| Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O$ | |
| N | 9.0 | 8.8 pCt. |

o-Nitrobenzaldehyd und *o*-Amidoditolylamin. Auch diese Substanzen vereinigen sich leicht unter Wasseraustritt, wenn man sie bei gelinder Wärme digerirt. Man erhält ein dickes, rothgefärbtes Oel, welches auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol zu einem Brei braungefärbter Krystalle erstarrt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet der Körper strahlige, gelbgefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 113°. Zerrieben ist der Körper ein graungefärbtes Pulver.

| | | |
|----------|-------------------------------|-----------|
| Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_2$ | |
| C | 72.9 | 73.0 pCt. |
| H | 5.7 | 5.5 » |
| N | 12.2 | 12.2 » |

Oxydation des *o*-Amidoditolylamins. Setzt man zu der alkoholischen salzsauren Lösung dieser Base Eisenchloridlösung, so erhält man eine blutrothe Farblösung, aus welcher sich nach einigem Stehen ein fast schwarzer, krystallinischer Niederschlag absetzt, welcher in auffallendem Lichte stahlblau erscheint. Zuweilen wurden auch direct schöne blaubraune Blättchen erhalten. Der Niederschlag ist eisenhaltig und sehr schwer löslich in Wasser und in Salzsäure. Uebergiesst man denselben mit Ammoniak, so wird er schön roth. Die abgeschiedenen rothen Flocken wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und nachher mit Benzol ausgekocht, wo-

bei Eisenoxydhydrat zurückbleibt. Die orangerothe Benzollösung scheidet nach dem Concentriren besonders auf Zusatz von etwas Ligroin granatrothe Spiesse oder schmale Blättchen ab, welche einen schönen gelbgrünen Schimmer besitzen. Die Ausbeute ist vortrefflich. Die rothe Verbindung schmilzt bei 188° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ist ziemlich leicht in Benzol, Toluol und siedendem Alkohol, schwer in Ligroin löslich. Sie ist schwachbasisch, so zwar dass ihre Salze durch Wasser dissociiren. So scheidet die orangerothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche durch Erhitzen schmutziggrün wird, auf Zusatz von Wasser die Base wiederum ab.

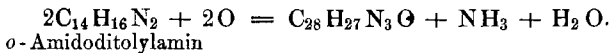
In alkoholischer Salzsäure, sowie in alkoholischer Bromwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit malvenrother Farbe.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{28}H_{27}N_3O$ |
|---|----------|------|-----------------------------|
| C | 79.8 | 80.1 | 79.8 pCt. |
| H | 6.6 | 6.5 | 6.4 » |
| N | 10.0 | — | 9.9 » |

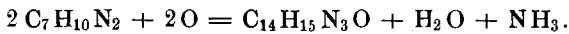
Platinsalz. Versetzt man die heisse Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure mit Platinchlorid, so scheidet sich alsbald ein sehr schwer löslicher rother, aus verfilzten Nadeln oder Büscheln bestehender Niederschlag ab, welcher im trocknen Zustande bronceglänzend ist.

| | |
|--------------------------|---|
| Gef. bei 110° getrocknet | Ber. für $(C_{28}H_{27}N_3OHCl)_2 + PtCl_4$ |
| Pt 15.56 | 15.5 pCt. |

Die Base ist also sauerstoffhaltig und wird in folgender Weise gebildet:



Der rothe Körper, dessen Constitution noch aufzuklären bleibt, zeigt in keiner Lösung Fluorescenz, unterscheidet sich dadurch also vom Oxydationsproduct des *o*-Phenylendiamins und scheint vielmehr zu einer neuen Klasse von Verbindungen zu gehören, zu welchen auch das analog dargestellte Oxydationsproduct des *m-p*-Toluylendiamins gehört. Auch dieses enthält Sauerstoff und besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_3O$.



| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{15}N_3O$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 69.4 | 69.7 pCt. |
| H | 5.8 | 6.2 » |
| N | 17.8 | 17.5 » |

Die Base krystallisirt aus Holzgeist in braunrothen Blättchen vom Schmelzpunkt 246—247°.

Die Arbeit wird fortgesetzt.