

110. A. Bistrzycki und G. Cybulski: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf *o*-Diamine.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 9. Februar von Hrn. Bistrzycki.)

Lässt man Säureanhydride im Ueberschuss auf *o*-Diamine wirken, so entstehen, wie der eine von uns kürzlich in Gemeinschaft mit Ulffers gezeigt¹⁾ hat, nicht Anhydroverbindungen, sondern diacylirte *o*-Diamine, aus *o*-Toluylendiamin und Essigsäureanhydrid z. B. *o*-Diacyltoluylendiamin, $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_2}(\overset{3,4}{NH \cdot CO \cdot CH_3})_2$. Es lag nun nahe, auch die Einwirkung von Säurechloriden auf *o*-Diamine zu untersuchen, was auffallenderweise bisher noch fast gar nicht geschehen ist. Nur Hinsberg und Udránszky²⁾ haben Benzoylchlorid auf *o*-Diamine reagiren lassen, jedoch nicht für sich allein (resp. in einem indifferenten Lösungsmittel), sondern in wässerig-alkalischer Suspension nach dem Vorgange von Schotten³⁾.

Die erstgenannten Autoren fanden es hierbei »bemerkenwerth, dass die Orthodiamine nach dieser Methode keine Anhydrobasen, sondern Dibenzoylverbindungen liefern«. Auch wir hatten erwartet, dass sich aus Säurechloriden und *o*-Diaminen in Benzollösung Anhydroverbindungen bilden würden, fanden jedoch diese Vermuthung beim Benzoylchlorid nicht, bei anderen Säurechloriden nur theilweise bestätigt.

Benzoylchlorid und *o*-Toluylendiamin. Mischt man die Lösungen von einem Molekül Benzoylchlorid und einem Molekül Toluylendiamin in trockenem Benzol zusammen, so entsteht sofort ein Niederschlag. Nachdem das Reactionsgemisch noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde derselbe abfiltrirt und mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Dabei ging ein Theil in Lösung. Der Rückstand erwies sich als Dibenzoyltoluylendiamin vom Schmelzpunkt $263-64^0$ mit den von Hübner⁴⁾ angegebenen Eigenschaften. Die Analyse der aus Eisessig umkrystallisirten Substanz bestätigte ihre Reinheit:

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O_2$
C	76.36	—	76.36 pCt.
H	5.45	—	5.45 »
N	—	8.85	8.48 »

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1876.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 254; vergl. auch Hinsberg, diese Berichte XXIII, 2962.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2545.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 315.

Aus dem salzsäurehaltigen Filtrate vom Dibenzoylderivat fiel auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Benzol die Zusammensetzung eines Monobenzoyltoluylendiamins besass.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$
C	74.40	74.34 pCt.
H	6.44	6.19 »

Eines der beiden Monobenzoylderivate des Toluylendiamins, das *m*-Amido-*p*-benztoluid, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{NH_2} \cdot \overset{4}{NH} (CO \cdot C_6H_5)$, ist von Hübner¹⁾ bereits dargestellt worden und besitzt den Schmelzpunkt 193—194°. Die von uns erhaltene Verbindung schmolz anfangs niedriger und erreichte den angegebenen Schmelzpunkt erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren. Wie es scheint, ist ihr etwas von dem isomeren Monobenzoylderivat beigemischt.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen bestand das Reactionsproduct zu etwa $\frac{3}{4}$ aus der Dibenzoyl- und $\frac{1}{4}$ aus der Monobenzoylverbindung, abgesehen von dem gleichzeitig entstandenen salzsauren Toluylendiamin. In einer Reihe von Versuchen änderten wir die relativen Mengenverhältnisse der auf einander einwirkenden Substanzen und die Reactionstemperatur sehr erheblich. Stets aber wurde vorwiegend das Dibenzoylderivat, daneben das Monobenzoylproduct erhalten. Die entsprechende Anhydrobase wurde nie aufgefunden.

Da uns eine etwas grössere Menge des Dibenzoyltoluylendiamins zur Verfügung stand, benutzten wir dasselbe zu einem Versuche, den Hübner a. a. O. als wünschenswerth bezeichnet, jedoch nicht ausgeführt hatte. »Diese Verbindung«, schreibt der Genannte, »kann Bedeutung gewinnen, wenn sie beim Erhitzen Wasser (nicht etwa

Benzoësäure?) abgibt und in $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ N = C \cdot C_6H_5 \\ N \text{ CO} \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$ übergeht; das Vor-

handensein dieser Verbindung würde dann beweisen, dass in den Anhydroverbindungen noch ein an Stickstoff gebundenes, durch eine Benzoylgruppe vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist.« Wir destillirten also die Dibenzoylverbindung. Dabei spaltete sie indessen nicht Wasser, sondern Benzoësäure ab und ging in Benzenyltoluylenamidin,

$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown NH \end{array} C \cdot C_6H_5$, über, welches die von Hübner²⁾ angegebenen Eigenschaften zeigte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 314.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 316.

Phenylacetylchlorid und *o*-Toluyldiamin reagiren in ganz ähnlicher Weise auf einander wie Benzoylchlorid und das Diamin. Das so erhaltene Bi-phenylacetyltoluyldiamin, $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} (\overset{3,4}{NH} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in ziemlich langen, seideglänzenden, weissen Nadeln, die bei 174—176° schmelzen. Es ist in der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Benzol, fast unlöslich in Aether und in Ligroin.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{22}N_2O_2$
C	77.21	77.09 pCt.
H	6.48	6.15 »

Ein neben der Diacetylverbindung entstehendes Monophenylacetyltoluyldiamin, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, feinen Nadeln, die zu dichten, kugligen Aggregaten vereinigt sind. Es schmilzt bei 194—195°, löst sich leicht in siedendem Benzol oder heissem Alkohol, dagegen nicht in Ligroin.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$
C	74.93	75.00 pCt.
H	6.99	6.67 »

Benzoylchlorid und *o*-Naphtylendiamin. Aus dem Producte der Einwirkung von (2 Mol.) Benzoylchlorid und (1 Mol.) *o*-Naphtylendiamin konnte nur das von Hinsberg und Udránszky a. a. O. beschriebene Dibenzoylderivat isolirt werden.

Benzolsulfonchlorid und *o*-Toluyldiamin liefern, wenn sie in äquimolecularen Mengen in Benzollösung mit einander gemischt werden, fast ausschliesslich (salzsaures Diamin und) Benzolsulfon-*m*-Amido-*p*-Toluid-Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{NH_2} \cdot HCl \cdot \overset{4}{NH} \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Die aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base zeigte die Eigenschaften, welche Lellmann¹⁾ von ihr angegeben hat. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2S_2O_2$
N	11.03	10.66 pCt.

Daneben war nur in sehr kleiner Menge ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Körper entstanden, in dem vermuthlich die entsprechende Diacetylverbindung vorliegt.

Acetylchlorid und *o*-Toluyldiamin. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Toluyldiamin, welche wir in derselben Weise wie beim Benzoylchlorid vor sich gehen liessen, erwies sich die Temperatur als besonders bestimmend für den Gang der Reaction. Sorgte man nicht für Kühlung des Reactionsgemisches, so entstand haupt-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 18.

sächlich das Chlorhydrat der Anhydrobase (Aethenyltoluylenamidin), daneben gar keine Diacetylverbindung¹⁾, während erhebliche Mengen der letzteren isolirt werden konnten, wenn man das Chlorid auf das Diamin unter guter Eiskühlung hatte wirken lassen.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

III. A. Partheil: Ueber das Cytisin.

[Zweite Mittheilung]

(Eingegangen am 26. Februar.)

In meiner ersten Mittheilung über das Cytisin²⁾ hatte ich auf Grund der Analysen des Platin- und Golddoppelsalzes die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für diese Base aufgestellt. In einer zweiten Abhandlung³⁾ hatte ich sodann gezeigt, dass erstens diese Formel sich auch aus den Analysen der freien Base sowie der Salze des Cytisins ergibt, zweitens, dass die von Plugge und v. d. Moer⁴⁾ aufgestellte Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ unrichtig ist und drittens, dass das Cytisin mit dem Ulexin Gerrard's thatsächlich identisch ist.

Nach dieser Veröffentlichung erschien in diesen Berichten eine den gleichen Gegenstand behandelnde vorläufige Mittheilung von Buchka und Magalhães⁵⁾. Es erscheint mir daher nicht überflüssig, auch an dieser Stelle die in obiger Abhandlung niedergelegten Beobachtungen im Wesentlichen mitzuthellen.

Zur Darstellung des Cytisins habe ich in letzter Zeit die gepulverten Samen im Percolator mit 60 procentigem, mit Essigsäure angesäuertem Alkohol extrahirt. Wasser nimmt aus den Samen grosse Mengen von Eiweisskörpern und Schleimstoffen auf; ausserdem quellen die Samen in Wasser ziemlich stark auf, ein Umstand, der beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten sehr lästig ist. Von der Verwendung des Chloroforms zum Ausschütteln des Cytisins hatte mich anfänglich die Angabe von Husemann und Marmé⁶⁾ zurückgehalten, dass

¹⁾ Bistrzycki und Ulfers, diese Berichte XXIII, 1878.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3201.

³⁾ Apothekerzeitung 1891, 78.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 229. 48.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 253.

⁶⁾ Neues Jahrbuch XXXI, 1.