

151. Richard Löwenherz: Zur Kenntniss des Di-meta-ditolyis.

(Eingegangen am 15. März.)

Die Existenz eines Mononitro-*o*-tolidins wurde von E. Täuber gelegentlich einer Mittheilung über einige neue Diphenylabkömmlinge¹⁾ bereits erwähnt. Seine nähere Untersuchung hat mir Hr. Täuber übertragen, und ich berichte im Folgenden über die Ergebnisse derselben, an welche ich noch die Beschreibung zweier anderer Ditoly-abkömmlinge, die bisher unbekannt waren, anschliesse.

Metamononitroorthotolidin.

Unter stetem Umrühren werden 42.4 g Orthotolidin (vom Schmelzpunkt 129°) in der fünfzehnfachen Menge reiner Schwefelsäure gelöst und nach dem Abkühlen 20.2 g Kalisalpeter bei ungefähr 0° in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit, sich langsam erwärmend, die Zimmertemperatur angenommen hat, wird sie in Wasser gegossen. Aus dem ausgeschiedenen Sulfat wird durch Alkali die Base in Freiheit gesetzt und dann in das salzsaure Salz verwandelt. Wird letzteres scharf getrocknet und dann mit viel Wasser gekocht, so dissociirt sich das bei der Nitrirung entstandene salzsaure Dinitrotolidin, während das Mononitrotolidin als salzsaures Salz in der Lösung bleibt, woraus es durch Alkali abgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Mononitrotolidin in rothen der Chromsäure an Farbe ähnlichen Nadeln erhalten, die bei 156° schmelzen, nachdem sie einige Grade tiefer zusammengesintert sind.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂	Gefunden	
C	65.37	65.09	— pCt.
H	5.84	5.89	— „
N	16.34	—	16.53 „

Die Ausbeute beträgt nur 30 pCt., da die Entstehung von viel Dinitrotolidin und grosse Verluste beim Umkrystallisiren unvermeidlich sind.

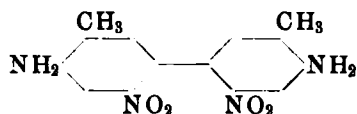
Das Mononitrotolidin ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in siedendem wesentlich leichter löslich ebenso in Benzol. Aus kalt gesättigter alkoholischer Lösung ist es durch Wasser fällbar. In siedendem Wasser ist es spurenweis, in Aether etwas und in siedendem Eisessig leicht löslich, in Ligroin unlöslich.

Das schwefelsaure Salz, welches nur schwach gelblich ist, löst sich äusserst schwer in heissem Wasser unter starker Gelbfärbung auf, welche von einer theilweisen Dissociation herrührt, und welche

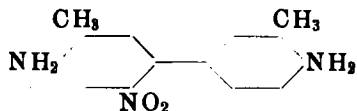
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 794.

durch Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindet. Es scheidet sich in mikroskopischen Blättchen bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer heissen verdünnten Lösung des salzsauren Salzes ab. Letzteres ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das durch Wasser unter Gelbfärbung theilweise zersetzt wird. Es ist schwer löslich in reinem Wasser, leicht löslich in schwach salzsaurem und wird durch viel Salzsäure wieder ausgefällt.

Bei der Anwendung von zwei Molekülen Salpeter anstatt von einem bei der Nitrirung des Tolidins entsteht in fast quantitativer Ausbeute ein Dinitrotolidin, welches mit dem von Gerber¹⁾ auf ähnliche Weise erhaltenen Metadinitrotolidin identisch ist. Für diese Verbindung ist folgende Constitution bewiesen:



Für das hier beschriebene Mononitrotolidin ist dieselbe Stellung der Nitrogruppe anzunehmen:



Aus diazotirtem Mononitrotolidin wurde durch Combination mit Naphthionsäure der dem Benzopurpurin 4 B²⁾ entsprechende Teträzofarbstoff dargestellt. Die durch die Verbindung des Mononitrotolidins erzielte Färbung von Baumwolle war ein bläustichiges Roth, dessen Affinität zur Baumwollfaser nur wenig geringer ist als diejenige des Tolidinfarbstoffes bei gleicher Empfindlichkeit gegen Säuren.

Diacetylmononitroorthotolidin.

3 g Mononitrotolidin wurden mit 40 g Eisessig ungefähr 10 Stunden lang gekocht. Der beim Erkalten ausgeschiedene Krystallbrei wurde aus Eisessig umkrystallisirt.

Das Diacetylmononitrotolidin krystallisirt in feinen schwach gelblichen Nadeln, die bei 290° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₄	Gefunden	
C	63.34	63.50	— pCt.
H	5.57	5.54	— „
N	12.32	—	12.50 „

¹⁾ Gerber, diese Berichte XXI, 746 und Dissertation, Basel 1889.

²⁾ D. R.-P. 35615.

Das Diacetylmononitrotolidin ist in heissem Alkohol löslich, in Aether und Benzol sehr wenig löslich.

Dibenzylidenmononitrotolidin.

Mononitrotolidin gelöst in der 8—10fachen Menge Alkohol wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten sich ausscheidende Dibenzylidenmononitrotolidin wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Benzaldehyd in musivgoldähnlichen Blättchen erhalten, welche bei 147° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{38}H_{23}N_3O_2$	Gefunden
N 9.70	10.01 pCt.

Das Dibenzylidenmononitrotolidin ist in Petroleumäther fast, in Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol selbst in der Kälte leicht löslich.

Mononitrodikresol.

Eine wässrige Lösung von Tetrazomononitrodityl, erhalten aus 1 Molekül Mononitrotolidin, etwas mehr als 2 Molekülen Salzsäure und 2 Molekülen Natriumnitrit wurde mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, darauf gelinde erwärmt und dann gekocht. Von der abgeschiedenen harzigen Masse wird das Mononitrodikresol durch Auskochen mit Wasser getrennt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dasselbe in schönen goldgelben Nadeln, die öfters eine sichelförmige Gestalt haben und die bei 187° schmelzen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{1413}NO_4$	Gefunden
C 64.86	64.51 pCt.
H 5.02	5.27 »

Das Mononitrodikresol ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, etwas schwerer in Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser, wesentlich leichter in kochendem. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien rothorange gefärbt.

Metamonoamidoorthotolidin.

Das Metamonitroorthotolidin wurde in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde durch Ammoniak das freie Metamonoamidoorthotolidin als farblose, harzige Masse abgeschieden. Es gelang aber nicht es zum Krystallisiren zu bringen. Daher wurde versucht, es mittelst der Acetylverbindung in analysenreine Form zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurde das rohe Monoamidotolidin mit der fünf-fachen Menge Eisessig 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde der Eisessig zur Hälfte verjagt und erkalten gelassen. Die ausgeschiedene und abfiltrirte Krystallmasse wurde durch Waschen mit Eisessig und dann mit Alkohol fast farblos. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden rein weisse Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt oberhalb 290° liegt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{20}H_{23}N_3O_3$	Gefunden	
C 67.99	67.80	— pCt.
H 6.51	6.72	— „
N 11.90	—	12.37 „

Das Triacetylmonoamidotolidin ist in siedendem Alkohol unschwer löslich, in Aether und Benzol kaum löslich.

Die reine Acetylverbindung wurde zur Gewinnung des reinen Monoamidotolidins verseift, indem sie mit 25 pCt. Salzsäure gekocht wurde. Die durch Ammoniak abgeschiedene freie Base konnte nur so gereinigt werden, dass ihre Lösung in Benzol mit Ligroin versetzt wurde, wodurch der grösste Theil als weisse Flocken wieder ausfiel. Die so erhaltene Base sintert bei 50° zusammen und geht bei weiterem Erhitzen allmählich unter Rothfärbung in den flüssigen Zustand über und ist bei 75° ziemlich dünnflüssig. Die hierauf begründete Vermuthung, dass die Base hartnäckig etwas Benzol oder Ligroin festhält, da andere Verunreinigungen durch die beschriebene Darstellungsweise ausgeschlossen sind, wurde durch die Stickstoffbestimmungen bestätigt, welche wiederholt ungefähr 1 pCt. weniger Stickstoff als berechnet gaben.

Das salzsaure Salz des *m*-Monoamidotolidins ist in Wasser äusserst leicht löslich, krystallisirt aber durch langsames freiwilliges Eindunsten in sternförmig zusammengewachsenen Prismen aus. Die freie Base konnte nicht analysenrein dargestellt werden, da sie nicht krystallisirte. Sie ist überdies ziemlich luftempfindlich und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine dunkle harzige Masse. Ueber ihre Zusammensetzung giebt die Analyse ihrer Triacetylverbindung schon genügenden Aufschluss.

Die freie Base ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol sehr leicht löslich und fast in jedem Verhältniss mit ihm mischbar. In Aether ist sie äusserst schwer löslich und fällt aus alkoholischer Lösung durch Aether in weissen Flocken und durch Wasser ölig aus.

Mit Natriumnitrit giebt die Lösung des salzsauren Salzes eine rothbraune Färbung. Dagegen tritt mit Diazobenzolsulfosäure keine wesentliche Farbenreaction ein, erst beim Hinzufügen von Natriumacetat entsteht ein hellgelber Niederschlag.

Da meines Wissens weder ein Cyanid noch eine Säure des Ditolyls bekannt ist, wurde ihre Darstellung aus dem *o*-Tolidin vermittels der Sandmeyer'schen ¹⁾ Reaction versucht.

Di-*m*-Ditolyldicyanid.

Zur Darstellung des Ditolyldicyanids wurden 25 g krystallisirtes Kupfervitriol in 150 g Wasser heiss gelöst und in die in einem Kolben befindliche heisse Lösung 28 g 96procent. Cyankalium eingetragen. Darauf wurde auf dem Wasserbade erwärmt und unter beständigem Umschütteln eine Lösung des diazotirten *o*-Tolidins, welche aus 10.6 g Tolidin, 30.7 g 25proc. Salzsäure, 80 g Wasser und 7 g Natriumnitrit, gelöst in 20 g Wasser bereitet wurde, allmählich zugesetzt.

Das Gemisch wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und heiss filtrirt. Der braune Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht. Aus der Lösung wurde das Nitril mit Wasser gefällt und aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{16}N_2H_{12}$	Gefunden
N	12.07	11.75 pCt.

Das Ditolyldicyanid krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 190° schmelzen. Im compacten Zustande zeigt es eine geringe Gelbfärbung, die weder durch Kochen mit Thierkohle, noch durch Umkrystallisiren vollständig entfernt werden konnte und die daher vielleicht die reine Verbindung besitzt.

Das Ditolyldicyanid löst sich ziemlich schwer in Petroleumäther und in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, ziemlich leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Es ist schwer verseifbar.

Ditolyldicarbonsäure.

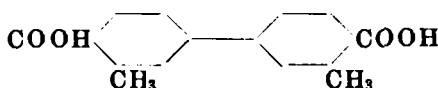
Das gereinigte Ditolyldicyanid wurde durch Kochen mit einer Mischung von drei Volumen Schwefelsäure mit zwei Volumen Wasser verseift. Nach dem Eingiessen in Wasser, wurde die abgeschiedene Ditolyldicarbonsäure abfiltrirt und durch Lösen in Soda, Wiederausfällen durch Salzsäure und durch Auskochen mit etwas Alkohol gereinigt. Der Rückstand wurde in kochendem Alkohol gelöst, und da sich beim Erkalten wenig ausschied, wurde etwas Wasser hinzugefügt, wodurch die Säure in weissen Flocken ausfiel.

Die Analyse gab das erwartete Resultat:

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$	Gefunden
C	71.11	70.74 pCt.
H	5.19	5.68 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2653.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt über 300° Bei starkem Erhitzen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. Sie löst sich nicht in Wasser und schwer in kochendem Alkohol. Sie löst sich leicht in Soda, Kalilauge und Ammoniak. Ihre Constitution ist gemäss ihrer Bildung folgende:



Sie ist die Homologe der von Döbner ¹⁾ dargestellten *p-p*-Diphenyldicarbonsäure, welche weder schmilzt, noch sublimirt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

152. Adolf Baeyer: Chinit, der einfachste Zucker aus der Inositgruppe.

[Vorläufige Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft in München.]

(Eingegangen am 17. März.)

Seitdem Maquenne nachgewiesen hat, dass der Inosit ein sechsfach hydroxylirtes Hexamethylen ist, war zu erwarten, dass auch die sauerstoffärmeren Hydroxylderivate des Hexamethylens zuckerartige Eigenschaften besitzen würden. Ein Weg zu einem solchen Körper zu gelangen bot sich in der Reduction des von Herrmann entdeckten *p*-Diketohexamethylens dar.

In einer im Jahre 1889 mit Noyes veröffentlichten Abhandlung ²⁾ habe ich eine bessere Methode zur Darstellung des Diketons beschrieben und eine Fortsetzung der Untersuchung angekündigt. Damals versuchte ich schon durch Reduction des Diketons mit Natriumamalgam das Glykol des Hexamethylens zu erhalten, bekam aber immer nur gummiartige Substanzen, welche offenbar einer gleichzeitig verlaufenden Condensation ihren Ursprung verdanken. Dieser Umstand verbunden mit der Mühseligkeit der a. a. O. beschriebenen Darstellungsmethode des Diketons hat die Lösung der Aufgabe verzögert. Beide Schwierigkeiten sind jetzt aber gehoben. Man kann das Diketon hundertgrammweise und in fast quantitativer Ausbeute direct aus dem Succinylobernsteinsäureäther durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und dasselbe

¹⁾ Döbner, diese Berichte IX, 272 und Ann. Chem. Pharm. 172, S. 116.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2168.