

291. A. Bistrzycki und F. Ulfers: Ueber Diacyl-*o*-Diamine. II.<sup>1)</sup>

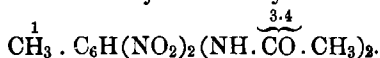
(Eingegangen am 17. Juni.)

Bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf *o*-Diamine entstehen ganz allgemein, wie wir bereits gezeigt<sup>2)</sup> haben, nicht Anhydrobasen, sondern Diacyldiamine.

Dieselben schienen als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Polyaminen dienen zu können. Da es nämlich Hinsberg<sup>3)</sup> gelungen war, das Dibenzoyl-*o*-Toluyldiamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , in Toluyldiamin und Benzoësäure zu zerlegen, so war zu erwarten, dass auch nitrierte Diacyl-*o*-Diamine sich in der gleichen Weise spalten lassen würden; die dabei entstehenden Nitrodiamine hätten dann bei der Reduction Polyamine liefern müssen.

In der Absicht, die angedeuteten Reactionen auszuführen, haben wir einige Diacyl-*o*-Diamine nitriert und dann die acylen Gruppen abzuspalten versucht.

Dinitrodiacetyl-*o*-Toluyldiamin,



Ein Theil (= 2 g) Diacetyltoluyldiamin wurde mit 0.2 Theilen Harnstoffnitrat fein zerrieben und in 9 Theile stärkste, abgeblasene Salpetersäure unter Eiskühlung allmählich eingetragen. Dann wurde die Mischung etwa 25 Minuten auf 40° erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das hierbei ausfallende Reactionsproduct wurde aus Alkohol 3 bis 4 mal fraktionirt krystallisirt, wobei nur die schwerst löslichen Theile verarbeitet wurden. Die erhaltene Verbindung erwies sich bei der Analyse, welche, wie auch die meisten folgenden, unter Verwendung von Bleichromat ausgeführt wurde, als ein Dinitroderivat.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$
	I.	II.	
C	44.46	—	44.59 pCt.
H	4.62	—	4.05 »
N	—	19.00	18.92 »

Das Dinitrodiacetyl-*o*-Toluyldiamin krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche sich zu concentrischen Büscheln vereinigen. Es schmilzt bei 251—252°, ist unlöslich in Wasser, in der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol, mehr noch in Eisessig.

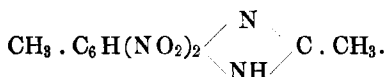
<sup>1)</sup> Auszug aus der Inaugural-Dissertation von F. Ulfers. Berlin 1892.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1876.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 254, 255.

Auch wässrige Lösungen der Alkalien oder der Erdalkalien lösen die Verbindung leicht mit orangerother oder gelber Farbe. Sehr wahrscheinlich werden dabei die bei beiden noch nicht substituirten Wasserstoffatome der Amidogruppen (oder eines von ihnen) durch Metall ersetzt. Auch von nicht nitrirten acyilirten Aminen lassen sich bekanntlich Metallderivate gewinnen; allein dieselben entstehen nur schwer, meist nur bei der Einwirkung der Alkalimetalle selbst auf die Acylamine. Die Anwesenheit der Nitrogruppen (vermuthlich müssen sich dieselben in Orthostellung zu den Ammoniakresten befinden) in den Nitrodiacyldiaminen übt demnach einen so stark acidificirenden Einfluss auf die Wasserstoffatome der Ammoniakreste, dass jene mit Leichtigkeit schon bei der Einwirkung von Metallhydroxydlösungen gegen Metallatome ausgetauscht werden, wie dies bereits auch Kleemann<sup>1)</sup> an nitrirten Acetaniliden und -naphtaliden beobachtet hat. Diese Metallverbindungen lassen sich, wenn man concentrirte Alkalilaugen anwendet, in fester Form erhalten. Sie entstehen übrigens besonders leicht bei Gegenwart von etwas Alkohol oder Aceton, welche eine bessere Benetzung der Verbindung durch die alkalische Lösung ermöglichen. Gegen Wasser sind sie beständig, werden dagegen von Säuren, selbst von Kohlensäure in ihre Componenten zerlegt.

Aethenyldinitrotoluylenamidin,



Um aus dem Dinitrodiacetylderivat die beiden Acetylgruppen abzuspalten, wurde 1 g desselben mit 10 ccm Schwefelsäure (von 70 pCt.) auf ca. 90° bis zur Lösung erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich alsbald weisse Nadeln ab, deren Menge durch Zusatz von absolutem Alkohol zur Lösung vermehrt wird. Aus der wässrigen Lösung derselben fällt nach genauer Neutralisation mit Ammoniumcarbonat bei eintägigem Stehen ein feiner Niederschlag aus, der aus Benzol in citronengelben, langen, zu Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 219° krystallisirt.

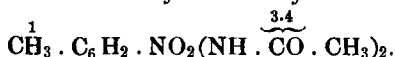
Die Analyse ergab, dass die Zerlegung der Dinitrodiacetylverbindung nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen war. Es hatten sich nicht beide Acetylgruppen abgespalten, sondern es war nur ein Molekül Essigsäure ausgetreten unter Bildung der entsprechenden Anhydrobase.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
C	45.55	45.76 pCt.
H	3.98	3.39 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 336.

Dieses Aethenyl-dinitrotoluylenamidin ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Benzol. Es löst sich nicht nur in Säuren, sondern — gleich der zugehörigen Diacetylverbindung — auch in wässrigen Alkalien, mit denen es gelbrothe bis gelbe salzartige Verbindungen bildet. Dasselbe bemerkenswerthe Verhalten zeigen auch die übrigen im folgenden beschriebenen, nitrirten Anhydrobasen<sup>1)</sup>.

Mononitrodiacetyl-*o*-Toluylendiamin,



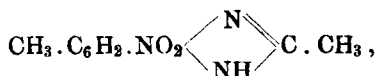
Die Lösung von einem Theil (= 10 g) Diacetyl-*o*-Toluylendiamin in 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Theilen Eisessig wird unter Kühlung mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt; in das auf 45° erwärmte Gemisch werden allmählich und in kleinen Portionen 0.5 Theile fein zerriebenes Kaliumnitrat eingetragen, worauf das Gemisch noch etwa 2 Stunden erwärmt wird. Dasselbe wird nun in Wasser gegossen und der ausfallende Körper 2 bis 3 mal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, wobei das erste Mal die schwerst löslichen Antheile entfernt werden. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt in langen, gelblichweissen Nadeln, welche sich zu dichten Polstern vereinigen. Sie schmilzt bei 239°, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Eisessig, weniger in heissem Alkohol. Die Verbindungen, welche sie mit Basen eingeht, sind gelb in verschiedenen Nuancen.

Nach seinem Stickstoffgehalt —

	Gefunden	Ber. f. C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N	16.93	16.73 pCt.

— ist der Körper ein Mononitrodiacetyltoluylendiamin. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab auffallenderweise stets zu wenig Kohlenstoff; dennoch dürfte über die Zusammensetzung der Verbindung kein Zweifel bestehen, da sie bei der Zerlegung mit Schwefelsäure glatt das bereits von Niementowski erhaltene

Aethenylnitrotoluylenamidin,



liefert. Die Spaltung erfolgte in ähnlicher Weise, wie es oben für die Dinitroverbindung beschrieben wurde. Die aus Wasser zweimal umkrystallisirte Base zeigte die von Niementowski<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften; doch erhielten wir sie, abweichend von dem Genannten krystallwasserhaltig:

<sup>1)</sup> Die gleiche Beobachtung haben kürzlich auch Bamberger und Lorenzen mitgetheilt (diese Berichte XXV, 271).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 724.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_9N_3O_2 + H_2O$
$H_2O$	8.59	8.61 pCt.

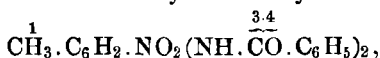
Die bei 110—120° getrocknete Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_9N_3O_2$
C	55.88	56.54 pCt.
H	5.12	4.71 »

Die Nitroäthénylbase bildet mit Säuren wie mit Alkalien Salze. Namentlich sind zwei aus dem Sulfat der Base dargestellte, prachtvoll krystallisirende Ammoniums Salze von tiefrother resp. gelbrother Farbe erwähnenswerth, die sich nur durch ihren Wassergehalt zu unterscheiden scheinen.

Da die Spaltung der nitrirten Diacetyltoluylendiamine nicht in der gewünschten Weise erfolgt war, wurde versucht, von einem nitrirten Dibenzoyltoluylendiamin aus zu einem besseren Resultate zu gelangen.

Mononitrodibenzoyl-*o*-Toluylendiamin,

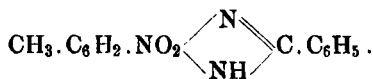


wird erhalten, wenn man das Dibenzoyldiamin mit einem Gemisch von Salpetersäure und Eisessig auf 40—45° erwärmt und das durch Eingiessen in Wasser isolirte Nitroproduct aus starker Essigsäure umkrystallisirt. Selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure entsteht unter den oben genannten Bedingungen das Mononitroderivat in weitaus überwiegender Menge.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{21}H_{17}N_3O_4$
C	66.92	—	67.20 pCt.
H	4.63	—	4.53 »
N	—	11.42	11.20 »

Das Nitrodibenzoyl-*o*-Toluylendiamin krystallisirt in gelblich-weißen, gut ausgebildeten Prismen oder in aus dünnen Nadeln bestehenden Büscheln. Es schmilzt bei 246°, ist unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, stärker in heissem Eisessig löslich. Mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge übergossen, liefert die Nitroverbindung Alkaliderivate als tiefroth gefärbte Pulver, welche indessen bei Zusatz von Wasser, namentlich in der Wärme, schnell in ihre Komponenten zerfallen. Von Reductionsmitteln wurde die Substanz auffallend schwierig angegriffen; durch Salzsäure oder Schwefelsäure war keine Zerlegung ohne vollständige Zerstörung zu erzielen. Nur nach der Behandlung mit alkoholischem Kali war ein Spaltungsproduct der Dibenzoylverbindung zu fassen.

## Benzenylnitrotoluylenamidin,



Nitrobenzoyl-*o*-Toluylendiamin wird mit überschüssigem alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 110—130° 6 Stunden lang erhitzt. Der Röhreninhalt wird in viel Wasser gebracht und der sich ausscheidende Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die bei 130—140° getrocknete Verbindung erwies sich als ein noch wasserhaltiges Benzenylnitrotoluylenamidin.

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
C	63.96	64.12 pCt.
H	4.76	4.58 »

Die lufttrockene Substanz enthält noch mehr, etwa  $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser. Sie bildet kleine, hell bräunlichgelbe Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 222—223°, ist unlöslich in Wasser, wenig in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig löslich. In ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien gleicht sie dem entsprechenden Aethenyl-derivat. Ihre Alkaliverbindungen sind roth, die Erdalkaliderivate gelb.

Ausser nach den oben beschriebenen Methoden wurde die Spaltung der Nitrodiacylverbindungen noch in verschiedener anderer Weise versucht, ohne dass es gelungen wäre, Nitrodiamine zu erhalten. Stets entstanden Nitroanhydroverbindungen. Die Untersuchung wurde deshalb vorläufig hier abgebrochen.

Organisches Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

## 292. Karl Tust: Ueber die Bromopiansäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Wegen des Interesses, welches die aromatischen *o*-Aldehydosäuren besitzen, habe ich im Anschluss an die Arbeiten des Hrn. Prof. Dr. Liebermann und dessen Schülern, speciell des Hrn. Dr. Bistrzycki, und auf Veranlassung des letzteren die Untersuchung der Bromopiansäure und ihrer Derivate unternommen. Bromopiansäure ist zuerst von Prinz <sup>1)</sup> dargestellt worden, der den Schmelzpunkt der Säure zu

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 24, 367.