

518. Arthur G. Green: Ueber die Constitution von
Barsilowsky's Base.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Jahre 1873 erhielt Barsilowsky ¹⁾ eine rothe krystallinische basische Substanz durch Oxydation von Paratoluidin in wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat oder Kaliumferricyanid. Die Substanz bildete braunrothe Salze und besass die auffallende Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit einer intensiven, leuchtend blauen Farbe zu lösen. Ihr Entdecker legte ihr die Formel $C_{28}H_{28}N_4$ bei und scheint sie als ein polymeres Paraazotoluol angesehen zu haben. Perkin ²⁾ erhielt dieselbe Verbindung durch Oxydation von Paratoluidinsulfat mit Kaliumbichromat, schrieb ihr aber die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ zu und betrachtete sie als ein »Triparatoluylen-triamin«, $(C_7H_6)_3N_3H_3$. Diese Formel wurde von Barsilowsky, welcher seine ursprüngliche Ansicht aufrecht erhielt, bestritten. Im Jahre 1884 wurde die Substanz von Klinger und Pitschke ³⁾ von Neuem untersucht; die von diesen Forschern erhaltenen Resultate sprachen für die Formel $C_{28}H_{28}N_4$. Nach ihrer Ansicht hat man jedoch den Körper als eine Amidoazoverbindung von der Constitution $C_{21}H_{17}(NH_2)_2.N:N.C_7H_7$ anzusehen. Um diese Anschauung zu stützen, geben sie an, dass sie bei der Reduction der Substanz mit Zinnchlorür und Salzsäure Paratoluidin und eine farblose Base $C_{21}H_{23}N_3$ (welche sie Paraleukotoluidin nennen) erhielten. Diese letztere Verbindung wurde mit Leichtigkeit zu einer Farbbase $C_{21}H_{23}N_3O$, dem »Pararostoluidin« oxydirt.

Im Hinblick auf diese abweichenden Resultate und die Wichtigkeit, welche die Feststellung der Constitution dieses Körpers haben muss in Bezug auf die Aufklärung des Verlaufs der Oxydation des Paratoluidins sowie auf die wahrscheinliche Erkenntniss des Mechanismus der Oxydation anderer aromatischer Amine habe ich die Substanz einer weiteren Untersuchung unterzogen und gebe im Folgenden einen kurzen Bericht darüber.

Keine von den bis jetzt geäusserten Ansichten erscheint geeignet, die Reactionen des Körpers zu erklären, vor allem die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher bei der Behandlung mit Säuren Paratoluidin abgespalten wird.

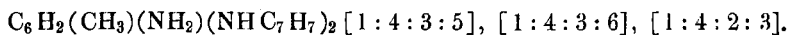
Die in alkalischer sowie in saurer Lösung stattfindende Reduction zu einer vollkommen beständigen Leukobase, welche mit Leichtigkeit zu der ursprünglichen Substanz zurückoxydirt wird, sich aber nicht weiter reduciren lässt, steht nicht im Einklang mit den Reactionen einer Amidoazoverbindung, sondern zeigt vielmehr eine deutliche Ana-

¹⁾ Diese Berichte 6, 1209, 8, 695; 11, 2153; 14, 2073; Ann. d. Chem. 207, 102, 118. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 35, 728; 37, 546. ³⁾ Diese Berichte 17, 2439.

logie mit den Indaminen. Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode zeigte, dass die Substanz aus 3 Mol. Paratoluidin entstanden ist, was mit den Resultaten übereinstimmt, die Perkin bei der Analyse des Platinsalzes erhielt.

Da die Analysen von Barsilowsky, Perkin und Klinger und Pitschke sämmtlich mit der empirischen Formel C_7H_7N übereinstimmen¹⁾, so muss die Molecularformel $C_{21}H_{21}N_3$ sein. Ich fand, dass die Substanz beim Kochen mit wässriger Salzsäure oder bei der Einwirkung kalter alkoholischer Salzsäure sich quantitativ nach der Gleichung: $C_{21}H_{21}N_3 + H_2O = C_{14}H_{14}N_2O + C_7H_7NH_2$ aufspaltet, indem 1 Mol. Paratoluidin abgespalten wird.

Das Spaltungsproduct $C_{14}H_{14}N_2O$, welches so entsteht, wird durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Eliminirung eines zweiten Moleküls Paratoluidin weiter zersetzt. Dadurch ist das Vorhandensein von zwei Tolylimidgruppen, NC_7H_7 , in der Barsilowsky'schen Base wahrscheinlich gemacht und wird dasselbe durch ihr Verhalten bei der Reduction noch weiter bestätigt. Wenn man die Reduction mit einer Lösung von Zinnchlorür von bekannter Concentration in der Kälte ausführt, so zeigt sich, dass 2 Atome Wasserstoff aufgenommen werden, und da hierbei keinerlei Abspaltung vor sich geht (das Product lässt sich leicht zu der ursprünglichen Substanz zurückoxydiren), so muss die entstandene Leukoverbindung die Formel $C_{21}H_{23}N_3$ haben. Sie stellt eine farblose, sehr schwache Base dar, welche von der ursprünglichen Barsilowsky'schen Verbindung in sofern merklich abweicht, als sie vollkommen beständig gegen Säuren und Reductionsmittel ist. Mit Chloroform und alkoholischem Kali giebt sie die Carbaminreaction, wodurch die Anwesenheit einer nicht substituirten Amidogruppe bewiesen wird. Durch Kochen mit Ameisensäure oder Essigsäure lässt sie sich leicht in ein Methenyl- bzw. Aethenylderivat überführen, welches nicht mehr oxydirbar ist. Mit Orthodiketonen bildet sie gefärbte Condensationsproducte der Azoniumklasse. Diese Reactionen zeigen die Anwesenheit einer substituirten und einer nicht substituirten Amidogruppe in Orthostellung zu einander an, und wenn man diese Thatsache im Zusammenhang mit der Existenz zweier Paratolylimidgruppen in der ursprünglichen Barsilowsky'schen Verbindung betrachtet, so geht daraus hervor, dass die Leukobase ein Di-*p*-tolyltriamidotoluol darstellt und durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt werden muss:

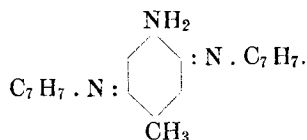


Von diesen drei Formeln besitzen die erste und dritte die geringste Wahrscheinlichkeit in Folge der benachbarten Lage der Amidogruppen. Ferrer müsste eine nach einer dieser beiden Formeln con-

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 95.

stituirt Substanz die charakteristischen Eigenschaften eines Metadamins mit freier Parastellung besitzen und würde sich mithin mit Diazverbindungen paaren lassen. Die Leukoverbindung zeigt dagegen keinerlei Neigung, sich mit Diazverbindungen zu vereinigen. Wir sind daher auf die zweite Formel beschränkt, welche die Substanz als ein Amidoderivat des Di-*p*-tolyl-*p*-tolylendiamins erscheinen lässt. Dass diese Formel die Constitution des Körpers richtig darstellt, wurde vollkommen bestätigt durch die Resultate eines Vergleichs der Leukobase mit Di-*p*-tolyl-*p*-tolylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)_2 [1:2:5]$, welches durch Erhitzen von Hydrotoluchinon mit Paratoluidin und Chlorzink erhalten wurde. Die beiden Substanzen zeigten eine auffallende Aehnlichkeit im Aussehen und in ihren Eigenschaften, was vollkommen mit der Anschauung im Einklang steht, dass der erstere Körper ein Amidoderivat des letzteren ist.

Ferner wurde das Di-*p*-tolyl-*p*-tolylendiamin durch Oxydation leicht in Toluchinon-di-*p*-tolylimid, $C_6H_3(CH_3)(:NC_7H_7)_2 [1:2:5]$, verwandelt, welches in seinem Aussehen und in allen seinen Reactionen grosse Aehnlichkeit mit der Barsilowsky'schen Base zeigte. Demnach ist die Barsilowsky'sche Base ein Amidotoluchinon-di-*p*-tolylimid und hat die Formel:



In vollkommener Uebereinstimmung mit diesen Schlussfolgerungen wurde die Synthese der Barsilowsky'schen Base durch Oxydation eines Gemisches von *o*-Amido-*m*-*p*-ditolylamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)(NH_2) [1:3:4]$ und Paratoluidin in essigsaurer Lösung ausgeführt, während ihr niedrigeres Homologes aus *o*-Amido-*m*-*p*-ditolylamin und Anilin erhalten wurde.

1. Darstellung und Eigenschaften von Barsilowsky's Base.

Eine Lösung von 360 g Kaliumbichromat wurde zu einer Lösung von 212 g Paratoluidin und 400 g Schwefelsäure in 40 L Wasser, das auf etwa 50° abgekühlt war, zugesetzt. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wurde der dunkelbraune Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Um die Barsilowsky'sche Base von dem Parazotoluol und anderen Producten, welche dasselbe begleiten, zu trennen, wurde das rohe Product in kalter Essigsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, von den ausgefallenen Nebenproducten abfiltrirt und die Base aus dem Filtrat durch Soda abgeschieden. Sie wurde dann durch Extraction mit heissem Alkohol, in dem sie nur

sehr wenig löslich ist, Trocknen des Rückstandes und Umkrystallisieren aus Xylol weiter gereinigt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sie sich in grossen dunkelrothen Platten ab, welche bei 227° uncorr. schmelzen (Barsilowsky giebt den Schmelzpunkt zu $244-245^{\circ}$ an; Perkin $216-220^{\circ}$; Klinger und Pitschke $220-225^{\circ}$). Die Base bildet braunrothe Salze, welche sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Paratoluidin leicht zersetzen. Sie löst sich wenig in neutralen Lösungsmitteln, ist dagegen leicht löslich in Eisessig unter Bildung einer tief carmoisinrothen Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner, intensiver, grünlich-blauer Farbe auf. Beim Erhitzen dieser blauen Lösung schlägt die Farbe in Bordeauxroth um, während gleichzeitig Paratoluidin abgespalten wird. Eine Bestimmung des Moleculargewichts nach der Raoult'schen Methode gab folgendes Resultat:

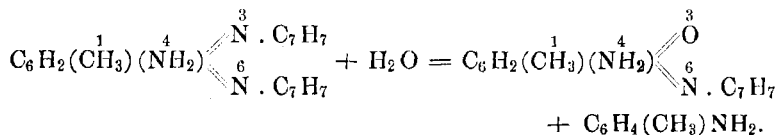
Moleculargewicht: Ber. für $C_{21}H_{21}N_3$: 315.

Gef. 320.

2. Zersetzung der Barsilowsky'schen Verbindung durch Säuren.

Es ist schon von Perkin, sowie von Klinger und Pitschke beobachtet worden, dass die Base durch Säuren leicht unter Bildung von Paratoluidin zersetzt wird. Um diese Reaction quantitativ zu studiren, wurden 10 g der pulverisirten Base in 25 ccm Eisessig gelöst und 5 Minuten lang mit 50 ccm Salzsäure gekocht. Die Mischung wurde darauf alkalisch gemacht und das gebildete Paratoluidin abdestillirt. Die Ausbeute an Paratoluidin aus 10 g Base betrug 3.2 g; berechnet 3.4 g.

Dies entspricht der Gleichung:



Um das Amidotoluchinonmono-*p*-tolylimid zu isoliren, wurde die Reaction in alkoholischer Lösung ausgeführt, unter welchen Bedingungen die Zersetzung sehr gleichmässig verläuft und bei viel niedrigerer Temperatur vollendet wird.

4 g von Barsilowsky's Base wurden in 80 ccm kalten Alkohols und 5 ccm Salzsäure gelöst. Nach 15 Minuten langem Stehen bei etwa 25° hatte sich die Farbe der Lösung von braunroth in röthlich purpurn verwandelt und ein herausgenommener Tropfen löste sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mehr mit blauer Farbe. Darauf wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen, die neue Base durch Zusatz von Natriumacetat gefällt, abfiltrirt, gewaschen, wieder in kalter

verdünnter Salzsäure gelöst und die Base aus der filtrirten Lösung durch Soda niedergeschlagen und aus kaltem verdünntem Alkohol krystallisirt. Sie bildete kleine röthlich-braune Krystalle, welche bei 143—145° uncorr. schmolzen. Die Ausbeute betrug 2 g (Theorie 2.87 g). Aus den Mutterlaugen wurde ungefähr 1 g Toluidin gewonnen (Theorie 1.35 g).

Die neue Base löst sich leicht in Alkohol und anderen Lösungsmitteln mit Orangenfarbe. Sie bildet röthlich purpurfarbige Salze, welche beim langen Kochen mit Säuren unter Abspaltung einer weiteren Quantität Paratoluidin zersetzt werden. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer violettrothen Lösung, welche in Folge von Zersetzung ihre Farbe sehr rasch in Hellbraun verwandelt. Auch beim Kochen mit starker wässriger Natronlauge wird sie zersetzt unter Bildung einer braunen Lösung und Auftreten eines starken Carbamingeruchs. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$.

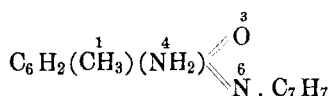
Procente: N 12.39.

Gef. » » 12.55, 12.41.

Da, wie später gezeigt werden wird, das niedere Homologe von

Barsilowsky's Base, $C_6H_2(CH_3)(NH_2) \begin{matrix} \nearrow^3 N \cdot C_7H_7 \\ \searrow^6 N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, bei derselben Be-

handlung Paratoluidin und nicht Anilin abspaltet, so folgt daraus, dass die eliminirte Gruppe diejenige ist, welche sich in Orthostellung zur Amidogruppe befindet. Die Formel des Spaltungsproducts aus der Barsilowsky'schen Base muss daher folgende sein:

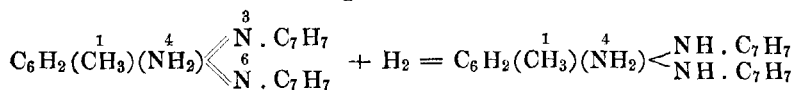


Die Verbindung scheint identisch zu sein mit dem sogenannten »Pararostoluidin« von Klinger und Pitschke, auf welches schon hingewiesen wurde, und das sich bei der Oxydation des »Paraleukotoluidins« bildet, welches die genannten Autoren durch Reduction der Barsilowsky'schen Base mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten. Gleich dem »Pararostoluidin« wird die in Rede stehende Verbindung durch Zink in eine sehr leicht oxydirbare Leukoverbindung (*p*-Tolyloxy-*m*-tolylendiamin) verwandelt, welche wahrscheinlich mit dem sogenannten Paraleukotoluidin identisch ist. Die von Klinger und Pitschke diesen Körpern zugeschriebenen Formeln müssen mithin unrichtig sein, und die Entstehung der Substanzen muss als eine Folge der Abspaltung eines Moleküls Paratoluidin, welche der Reduction vorausgeht, angesehen werden.

3. Reduction von Barsilowsky's Base. Bildung von Di-*p*-tolyltriamidotoluol.

Durch Reduction mit Ammoniumsulfid erhielt Barsilowsky eine farblose krystallinische Verbindung, welche er »Hydrazotoluol« nannte. Dieser Körper ist unter allen Bedingungen das einzige Product der Reduction, vorausgesetzt, dass die Zersetzung der Base durch Säuren vermieden wird. Er wird am besten dargestellt durch Auflösen der pulverisirten Base in kaltem Eisessig und Zusatz von Zinkstaub, bis die Lösung entfärbt ist. Wenn man dann portionsweise heisses Wasser zu der filtrirten Lösung setzt, so scheidet sich die Leukoverbindung in farblosen glänzenden Platten aus. Die Substanz schmolz bei 165—166° uncorr. (Barsilowsky giebt 170—172° an; Klinger und Pitschke 157—160°). Da ihre Lösungen sich ziemlich rasch oxydiren, wenn man sie der Luft aussetzt, so ist es nothwendig, so schnell als möglich zu arbeiten.

Um die Wasserstoffmenge zu bestimmen, welche zur Reduction erforderlich ist, wurde der folgende quantitative Versuch angestellt: 5 g der Barsilowsky'schen Base wurden in Gestalt eines feinen Pulvers in 25 ccm absoluten Alkohols suspendirt und durch Zusatz von 50 ccm Eisessig in Lösung gebracht. Zu der sorgfältig gekühlten Lösung wurde ein Ueberschuss einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure von bekanntem Gehalt zugesetzt und der Ueberschuss mit Jodlösung von bekanntem Gehalt zurücktitrirt. Ein Molekül (315 g) verbrauchte hierbei 1.93 g Wasserstoff zur vollständigen Reduction, was nahezu mit der Gleichung



übereinstimmt.

Eine Stickstoffbestimmung in der Leukoverbindung (Di-*p*-tolyltriamidotoluol) ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NHC}_7\text{H}_7)_2$.

Procente: N 13.25.

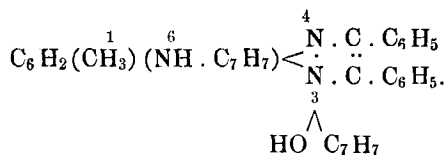
Gef. » » 13.55.

Die Leukoverbindung ist eine sehr schwache Base; ihre Salze werden durch Wasser sofort zersetzt. Sie lässt sich durch langes Kochen mit Zinnchlorür nicht weiter reduciren und wird durch Kochen mit Säuren nicht zersetzt. Durch salpetrige Säure, Eisenchlorid, Platinchlorid, Chromsäure oder beim Durchleiten eines Luftstromes durch ihre heisse alkoholische Lösung wird sie leicht zu der Barsilowsky'schen Verbindung zurückoxydirt. Sie löst sich in reiner Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer Spur von Salpetersäure oder salpetriger Säure sofort leuchtend blau wird. Wenn man ihrer alkoholischen Lösung eine Lösung der Bar-

silowsky'schen Verbindung in demselben Lösungsmittel hinzufügt, so entsteht eine vergängliche violette Färbung, welche rasch wieder verschwindet, indem die Lösung wiederum farblos wird.

4. Condensation der Leukoverbindung mit Orthodiketonen.

Die Leukoverbindung bildet mit Leichtigkeit gefärbte Condensationsproducte mit Orthodiketonen, wie Dioxyweinsäure und Benzil. Beim Vermischen kalter essigsaurer Lösungen von der Base und Benzil entsteht sofort eine rothe Färbung. Beim Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Ammoniak erhält man das Reactionsproduct als eine gelbe amorphe Base, welche wenig lösliche bläulich-rothe Salze bildet. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung der Salze schlägt die Farbe von Roth in Blau und schliesslich in Grün um. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer grauen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von wenig Wasser grün wird und endlich bei weiterem Zusatz einen rothen Niederschlag fallen lässt. Die Substanz zeigt also die charakteristischen Merkmale eines Azoniumfarbstoffes und besitzt wahrscheinlich die folgende Constitution:



5. Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure auf die Leukoverbindung. Bildung von Anhydroverbindungen.

Eine Mischung von 5 g der Leukobase und 20 g wasserfreier Ameisensäure wurde ungefähr 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein Tropfen der Lösung mit Chromsäure nicht mehr eine rothe Farbe gab. Das Product wurde in Wasser gegossen, mit Ammoniak neutralisirt und der hell gefärbte klebrige Niederschlag einige Zeit mit Alkohol und Salzsäure gekocht, um etwa vorhandene Formylverbindung in das Anhydroproduct umzuwandeln. Die Substanz wurde wiederum mit Ammoniak gefällt und zur Reinigung in Alkohol gelöst und in Gestalt ihres wenig löslichen krystallinischen Nitrats durch Zusatz von Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung ausgefällt. Die reine Base wurde schliesslich als ein weisses amorphes Pulver erhalten, welches bei 65—70° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz und beim Abkühlen zu einer klaren glasigen Masse erstarrte. Sie ist leicht löslich in den verschiedenen Lösungsmitteln, aus denen sie sich beim Abkühlen in öligen Tropfen abscheidet. Lange Zeit schlugen alle Versuche, die Substanz in krystallinischem Zustande zu erhalten, fehl, endlich jedoch gelang dies durch Hinzufügen eines Krystalls der homologen Aethenylverbindung (s. u.) zu der Lösung in

Petroleumäther. Es schieden sich dabei klare, farblose, prismatische Krystalle aus, welche bei 119—120° scharf schmolzen. Nach dem Schmelzen krystallisirte die Substanz beim Abkühlen nicht wieder, sondern erstarrte zu der oben erwähnten glasigen Masse, welche wiederum den Schmelzpunkt 65—70° zeigte. Die Base existirt also in zwei allotropen Formen, einer krystallinischen und einer amorphen, welche weit von einander differirende Schmelzpunkte besitzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{21}N_3$.

Procente: N 12.88,
Gef. » » 13.04.

Eine Analyse des Platinsalzes ergab:

Ber. f. $(C_{22}H_{21}N_3)_2H_2PtCl_6$.

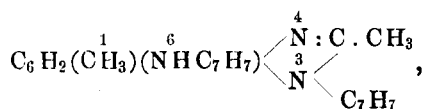
Procente: Pt 18.49,
Gef. » » 18.45.

Die Substanz ist demgemäss ein Methenyldi-*p*-tolyltriamido-

toluol, $C_6H_2(CH_3)(NH C_7H_7)$ $\begin{matrix} \text{N}^4:CH \\ \text{N}^3 \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} / \\ / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}$. Sie ist eine stärkere

Base als die Leukoverbindung und bildet sehr wenig lösliche krystallinische Salze. Das Chlorhydrat ist ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, das Nitrat ist in beiden Lösungsmitteln nur sehr spärlich löslich.

Das Aethenyldi-*p*-tolyltriamidotoluol,



wurde auf ähnliche Weise durch Erhitzen der Leukobase mit Eisessig dargestellt und in derselben Weise wie die Methenylbase gereinigt. Es krystallisirt aus Petrolenmäther in kleinen, klaren, farblosen Prismen, welche scharf bei 162—163° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{23}N_3$.

Procente: N 12.35.
Gef. » » 12.64.

Eine Analyse des Platinsalzes ergab:

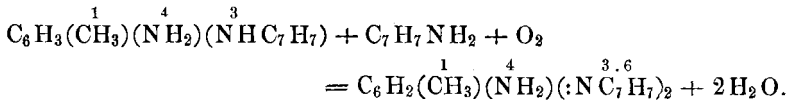
Analyse: Ber. für $(C_{23}H_{23}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 18.02.
Gef. » » 18.38.

Das Nitrat und das Chlorhydrat bilden sehr wenig lösliche, farblose Nadeln.

6. Bildung von Barsilowsky's Base aus *o*-Amido-ditolyllamin.

Als Stütze der Schlussfolgerung, dass die Barsilowsky'sche Base als ein Di-*p*-tolyllimid des Amidotoluchinons angesehen werden müsse, ist es mir gelungen, dieselbe synthetisch aus *o*-Amido-*m-p*-ditolyllamin durch Zusammenoxydiren mit *p*-Toluidin nach folgender Gleichung darzustellen:



Das *o*-Amidoditolyllamin wurde durch die »Semibenzidinumlagerung« aus *p*-Hydrazotoluol¹⁾ bereitet und schmolz bei 105°. Eine kalte Lösung von 6 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig wurde langsam zu einer sorgfältig gekühlten Lösung von 9 g *o*-Amidoditolyllamin und 5 g Paratoluidin in 50 ccm Eisessig zugesetzt. Sogleich entstand eine dunkelrothe Lösung, welche in Wasser gegossen wurde. Auf Zusatz von Kochsalz fiel das salzsaure Salz aus. Der Niederschlag wurde schnell abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die rohe Base wurde mit heissem Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Xylol krystallisirt. Die Ausbeute betrug 5½ g. Die Substanz bildete die charakteristischen dunkelrothen Platten, schmolz bei 225—226°, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, gab bei der Reduction die Leukobase vom Schmelzpunkt 165°, und zeigte sich in all ihren Reactionen als vollkommen identisch mit Barsilowsky's Base.

Wenn man in der obigen Reaction das Paratoluidin durch Anilin ersetzt, so erhält man das niedere Homologe von Barsilowsky's

Base, $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{4}{\text{NH}_2}) \begin{matrix} \overset{3}{\text{N}} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \overset{6}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, doch ist die Ausbeute nicht so gut, da sich gleichzeitig ein Farbstoff der Safraninreihe bildet.

Die entstehende Base bildet dunkelrothe Platten (aus Xylol), welche im Aussehen und in ihren Eigenschaften der Barsilowsky'schen Verbindung sehr ähnlich sind. Sie schmilzt bei 204° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit leuchtend blauer Farbe, die eine Spur röther in der Schattirung ist, als die von der homologen Verbindung herrührende. Wie die letztere, stellt sie eine Farbbase dar, die sich in Essigsäure zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit löst und mit Säuren unbeständige Salze bildet. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

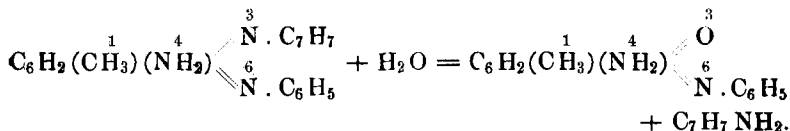
¹⁾ vergl. Täuber, diese Berichte 25, 1019.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3$.

Procente: N 13.95.

Gef. » » 14.08.

Gleich der Barsilowsky'schen Base wird sie durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht zersetzt. Nachdem die Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt worden war, wurde ein Amin erhalten, das mit Paratoluidin identificirt werden konnte; Anilin konnte nicht aufgefunden werden. Die Zersetzung vollzieht sich mithin nach der Gleichung:



Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird die Base in eine Leukoverbindung verwandelt, welche in kleinen farblosen Platten krystallisirt, die bei etwa 130° schmelzen.

7. Di-*p*-tolyltolylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)_2$ (1 : 2 : 5).

Eine Mischung von 40 g Hydrotoluchinon mit 160 g Paratoluidin und 80 g Chlorzink wurde 4 oder 5 Stunden lang bei einer Temperatur, welche von 200° bis auf 280° stieg, erbitzt. Das Product wurde wiederholt mit kochendem Wasser und Salzsäure extrahirt und darauf aus Petroleumäther und schliesslich aus Essigsäure umkrystallisirt.

Es bildet farblose, glänzende Platten vom Schmelzpunkt 112 bis 113° . Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{22}N_2$.

Procente: N 9.27.

Gef. » » 9.61, 9.82.

In seinem Aussehen und in allen seinen Eigenschaften zeigt das Ditolyl-*p*-tolylendiamin eine grosse Analogie mit der Leukoverbindung von Barsilowsky's Base. So löst es sich in reiner concentrirter Schwefelsäure farblos auf, beim Zusatz einer Spur salpetriger Säure oder Salpetersäure wird die Lösung leuchtend blau. Seine heisse alkoholische Lösung wird, wenn man sie der Luft aussetzt, in Folge der Oxydation zu Toluchinon-di-*p*-tolylimid, orange gefärbt. Seine basischen Eigenschaften sind sehr gering.

8. Toluchinon-di-*p*-tolylimid, $C_6H_3(CH_3)(:N C_7H_7)_2$ [1 : 2 : 5].

Diese Verbindung bildet sich leicht bei der Oxydation des Ditolyl-*p*-tolylendiamins, aber wegen ihrer grossen Unbeständigkeit bei Gegenwart von Säuren führt man die Oxydation am besten in alkalischer Lösung aus. Eine Lösung von 5 g des Diamins in heissem Alkohol wurde langsam mit einer starken wässrigen Lösung von am-

moniakischem Kupferniträt vermischt. Der rothe krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak und darauf mit wenig Alkohol gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug $4\frac{1}{2}$ g. Die Substanz bildet orangerothe, prismatische Nadeln, welche bei 145 – 146° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}N_2$.

Procente: N 9.33.

Gef. » » 9.22, 9.57.

Im Aussehen und in allen ihren Eigenschaften zeigt sie eine deutliche hervortretende Aehnlichkeit mit Barsilowsky's Base, vollkommen in Uebereinstimmung mit der Anschauung, dass die letztere Substanz ihr Amidoderivat ist. Sie ist nicht so basisch wie die Barsilowsky'sche Verbindung, löst sich aber in verdünnten Säuren mit ähnlicher braunrother Farbe. Die Säurelösungen sind äusserst unbeständig, die Farbe schlägt in einer halben Minute bei gewöhnlicher Temperatur in Braun um. Wenn man zum Sieden erhitzt, so geht die braune Farbe in Gelb über und mit den Dämpfen entweicht Toluchinon. Nach dem Abtreiben des Toluchinons und Alkalisich-machen lässt sich leicht Paratoluidin nachweisen und abdestilliren. Die Substanz zersetzt sich mithin (wahrscheinlich in zwei Phasen) gemäss der Gleichung:



Gleich der Barsilowsky'schen Base löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver, leuchtend blauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung braunroth, schlägt jedoch fast momentan in Folge von Zersetzung in Braun um.

Beim Vermischen essigsaurer Lösungen von Toluchinon-di-*p*-tolylimid und Ditolyl-*p*-tolylendiamin erhält man eine leuchtend blaue Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser einen ausserordentlich massigen, grünlich-blauen Niederschlag giebt. Dasselbe Resultat wird durch theilweise Reduction des Toluchinon-di-*p*-tolylimids oder durch partielle Oxydation des Ditolyl-di-*p*-tolylendiamins in essigsaurer Lösung erhalten. Diese eigenthümliche Reaction ist ganz analog der Bildung der violetten Farbe, welche, wie schon erwähnt, beim Vermischen essigsaurer Lösungen von Barsilowsky's Base und ihrer Leukoverbindung entsteht und wahrscheinlich in beiden Fällen von der Bildung einer chinhydrontartigen Substanz berührt. Durch vollständige Reduction des Toluchinon-di-*p*-tolylimids mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird das Ditolyl-*p*-tolylendiamin zurückgebildet und krystallisirt auf Zusatz von Wasser in weissen, glänzenden Platten aus.

Atlas Works, London.