

21. Versuch: 0.4 g Maltose, 0.2 g frische *Monilia*, 4 ccm Wasser und 0.04 g Toluol 36 Stunden bei 35° gehalten. Gewonnen 0.07 g Glucosazon.

22. Versuch: Die getrocknete *Monilia* wurde mit Glaspulver zerrieben und mit der 10 fachen Menge Wasser 20 Stunden bei 35° ausgelangt. 0.4 g Maltose mit 4 ccm dieses Auszugs 30 Stunden bei 35° behandelt. Erhalten 0.08 g Glucosazon.

Die *Monilia* enthält also gerade wie *S. cerevisiae* eine in Wasser lösliche Maltase.

Verhalten von *Saccharomyces apiculatus* gegen Rohrzucker.

Die Hefe vergäht bekanntlich den Rohrzucker nicht; dementsprechend haben wir gefunden, dass dieselbe weder im frischen noch im getrockneten Zustand befähigt ist, bei Gegenwart von Toluol das Disaccharid zu spalten.

23. Versuch: 0.5 g feuchter, ganz frischer *S. apiculatus*, 5 ccm Wasser, 0.5 g Rohrzucker und 0.05 g Toluol wurden 40 Stunden auf 33° erwärmt. Bildung von Invertzucker kaum nachweisbar.

24. Versuch: 0.25 g reiner *S. apiculatus*, welcher auf porösem Thon einen Tag an der Luft bei Zimmertemperatur, dann zerkleinert und noch 24 Stunden bei 33° getrocknet war, wurde mit 0.5 g Rohrzucker, 5 ccm Wasser und 0.05 g Toluol 40 Stunden bei 33° behandelt. Invertzucker nicht nachweisbar.

Die Wirkung derselben Hefe auf Maltose werden wir später beschreiben.

Schliesslich sagen wir den Herren Dr. P. Rehlaender und Dr. P. Hunsalz für die Hülfe, welche sie bei dieser Arbeit geleistet haben, besten Dank.

586. Joh. Pinnow: Ueber Derivate des Dimethyl-*p*-toluidins.

[Aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

In einer früheren Mittheilung über Tetramethyldiamidodiphenylmethan¹⁾ kündigte ich an, dass einige der dort beschriebenen Versuche, soweit sie nicht den gewünschten Erfolg hatten, mit Derivaten des Dimethyl-*p*-toluidins wiederholt werden sollten, also die Einwirkung salpetriger Säure auf *o*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin und Darstellung und Reduction des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins.

o-Nitrodimethyl-*p*-toluidin (7.5 g) (D. R.-P. 69188) wird in Salzsäure von 20 pCt. (122 g) gelöst und langsam unter guter Kühlung

¹⁾ Diese Berichte 27, 3161.

mit Natriumnitrit (8.8 g) in 30 ccm Wasser versetzt. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag abgesaugt, mit 12 pCt. Salzsäure gewaschen (wobei ein Oel durch's Filter geht) und 6—7 mal aus Alkohol umkrystallisirt. Feine hellgelbe Nadeln oder beim langsamen Eindunsten alkoholischer Lösungen derbe Prismen vom Schmp. 55°. Dieselben sind leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, Eisessig, Essigäther und warmem Alkohol, schwer in Ligroïn. Sie stellen vor *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_2O_3$.

Procente: C 49.23, H 4.62, N 21.52.

Gef. » » 49.72, » 4.86, » 21.93.

Wie beim Tetramethyldiamidodiphenylmethan beobachtet, ist auch hier eine Methylgruppe mittels salpetriger Säure durch die Nitroso-*o*-Gruppe ersetzt.

Zur Darstellung der Verbindung wird Methyl-*p*-toluidin¹⁾ in der zehnfachen Menge conc. Schwefelsäure gelöst, mit der berechneten Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht (verdünnt mit dem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure) unter 0° nitrirt, und nach dem Verdünnen und Filtriren Nitrit unter guter Kühlung zugefügt. Das *o*-Nitromethyl-*p*-toluidin selbst krystallisirt in feinen rothen Nadeln (beim schnellen Abkühlen) oder derben Prismen vom Schmp. 57° aus Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 58.60, » 6.21, » 17.38.

Sein Acetylderivat wird auch beim Nitriren des Methylacetoluids in conc. Schwefelsäure erhalten. Die Acetylgruppe bewirkt in diesem Falle nicht eine Aenderung in der Substitution wie beim Acetoluid selbst.

Das Nitromethylacetoluid krystallisirt aus Alkohol in feinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 128—128.5. Beim Kochen mit 66 pCt. Schwefelsäure entstand *o*-Nitromethyl-*p*-toluidin (Schmp. 57°), das mit salpetriger Säure ein Nitrosamin vom Schmp. 55° lieferte. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wurde die Acetylgruppe nicht abgespalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.76, » 5.89, » 14.22.

Die oben erwähnte vom Nitrosamin abgesaugte Lösung wird dreimal ausgeäthert, der Rückstand der ätherischen Auszüge bei Wasserbadhitze mit 12 pCt. Salzsäure extrahirt und wiederholt aus Aceton umkrystallisirt. Dünne, feuerrothe Prismen mit grünlichem

¹⁾ *p*-Tolylmethylnitrosamin wird besser statt aus Alkohol-Aether, worin es sich zu leicht löst, aus Methylalkohol umkrystallisirt; vergl. Thomsen, diese Berichte 10, 1584.

Reflex vom Schmp. 184.5—185.5 (uncorr.). Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther, heissem Aceton und Eisessig, mässig in Alkohol, schwer in Aether und Ligroin. Nach der Analyse lag vor *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: C 45.50, H 4.27, N 19.91.

Gef. » » 45.30, » 4.31, » 20.31.

Nitrirungen mittels salpetriger Säure im Benzolkern sind des Oefteren beobachtet¹⁾; hier hat die salpetrige Säure in der Amidogruppe nitrirend gewirkt unter Eliminirung von Methyl.

Beim langsamen Eindunsten ätherischer Lösungen der rohen Substanz waren noch neben den rothen Nadeln goldgelbe Blättchen (Schmp. 127°) beobachtet worden, deren Isolirung aus den Acetonmutterlaugen jedoch nicht glückte.

Aus der ausgeätherten Lösung fällt Soda das gesuchte Dinitrodimethyl-*p*-toluidin, das aus Alkohol in rothen, goldglänzenden Blättchen (Schmp. 103.5—104°) krystallisirt. Ausbeute gegen 1 g. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Essigäther, heissem Alkohol und Ligroin, schwer in den letzten kalten Solventien.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 48.00, H 4.89, N 18.67.

Gef. » » 48.69, » 5.47, » 19.41.

Auf die Ermittlung der Stellung der Nitrogruppe musste der geringen Ausbeute wegen verzichtet werden. Das Hauptproduct der Reaction bildet das Nitrosamin. Durch Arbeiten in verdünnt salzsaurer Lösung gemäss den beim Tetramethyldiamidodiphenylmethan gemachten Erfahrungen auch durch Zusatz von Methylalkohol konnte die Ausbeute an Dinitrokörper nicht verbessert werden. Beim letztgenannten Versuche trat Methylnitrit in reichlicher Menge auf.

m-Nitrodimethyl-*p*-toluidin.

30 g Dimethyl-*p*-toluidin, gelöst in 400 ccm Salzsäure von 1.06 spec. Gew., werden unter guter Kühlung innerhalb zwei Stunden mit 49 g Natriumnitrit (käuf.) in wenig Wasser versetzt. Nach einiger Zeit wird das Tolylnitrosamin ausgeäthert, das Nitrodimethyltoluidin mit Soda abgeschieden, in Aether aufgenommen, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein dunkelrothes, bei -15° nicht erstarrendes Oel. Ausbeute bis 34 g. Die Analyse bestätigte die Formel $C_9H_{12}N_2O_3$.

Ber. Procente: C 60.00, H 6.67, N 15.56.

Gef. » » 60.23, » 6.92, » 15.85.

Noelting²⁾ hat bei Einwirkung von Amylnitrit auf Dimethyl-*p*-toluidin keine Reaction beobachten können. Gemäss dem eben be-

¹⁾ Literaturangaben vide Berichte 27, 604.

²⁾ Beilstein, 2. Aufl. (1888) 2, 335.

schriebenen Versuche wurde daher Amylnitrit mit einer salzsauren Lösung von Dimethyl-*p*-toluidin geschüttelt, wobei, wenn auch langsam, die gleiche Reaction eintrat wie mit Natriumnitrit, wie durch Untersuchung des Nitrokörpers und seines Reductionsproductes festgestellt wurde.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (30 g Nitrokörper in 130 ccm roher Salzsäure allmählich mit 55 g Zinn versetzt) wird neben zwei anderen Producten Amidodimethyltoluidin erhalten. Die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung ist unter Einleiten von Schwefelwasserstoff einzudampfen, die Base unter Aether (am besten wieder bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff) mit Soda abzuschneiden und der trockne Aetherrückstand zu fractioniren. Es wird so ein farbloses, bei Luftabschluss sich Monate lang unverändert haltendes Oel vom Schmp. 234° (uncorr.) bei 759 mm Druck gewonnen, das Amidodimethyl-*p*-toluidin.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2$.

Procente:	C 72.00,	H 9.33,	N 18.67.
Gef.	»	» 70.95,	» 9.54, » 19.02.

Das Pikrat, gelbbraune Prismen aus Alkohol, schmilzt bei 150.5° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente:	C 47.49,	H 4.49.
Gef.	»	» 47.22, » 4.79.

Besser als durch Fractioniren wird die Base mittels des Chlorhydrates gereinigt, das sich aus der Lösung derselben in der berechneten Menge Salzsäure von 1.19 spec. Gew. (2 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Base) in derben Krystallen abscheidet, die schnell abgepresst und getrocknet werden müssen, sich aber dann unverändert halten. Schmp. $192-193^{\circ}$ (uncorr.). Sie sind überaus leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2$, 2 HCl.

Procente:	HCl 32.74.
Gef.	» » 32.97.

Zur Reinigung kann auch nach einmaligem Fractioniren das bei $205-206^{\circ}$ (uncorr.) schmelzende Quecksilberdoppelsalz dienen, das aus 10 pCt. Salzsäure umzukrystallisiren ist.

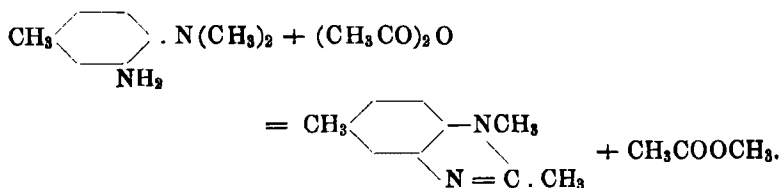
Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2$, 2 HCl, $HgCl_2$.

Procente:	C 21.86,	H 3.24,	N 5.66,	Hg 40.48.
Gef.	»	» 22.16,	» 3.59,	» 5.69, » 40.68.

Die für die Elementaranalyse hergestellte Base war ebenso wie die für den folgenden Versuch nach Möglichkeit durch Fractioniren gereinigt.

Amidodimethyl-*p*-toluidin wird in die 5—6 fache Menge siedendes Essigsäureanhydrid unter Umschwenken eingetragen und die Masse

noch 4 Stunden im Sieden erhalten. Befindet sich wie hier die Amidogruppe in *o*-Stellung zur Dimethylamingruppe, so wird aus letzterer ein Methyl abgespalten und es entsteht ein Acetamidin¹⁾:



Zur Trennung von nebenher entstehendem Acetylamidodimethyltoluidin wird mit Salzsäure eingedampft, mit Soda gefällt und aus Aether umkrystallisirt. Der Körper zeigt die von St. v. Niementowski²⁾ für Methyläthenyltoluylenamidin angegebenen Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (142°).

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₂N₂.

Procente: C 75.00, H 7.50, N 17.50.

Gef. » » 74.08, » 7.93, » 17.28.

Salpetrige Säure hat der früher³⁾ aufgestellten Regel gemäss in *o*-Stellung zur Dimethylamingruppe die Nitrogruppe eingeführt.

Dass ein *o*-Diamin vorliegt, wird auch durch die Rothfärbung mit Eisenchlorid bewiesen.

Durch achtstündiges Kochen der Base mit Eisessig, Fällern mit Soda und Umkrystallisiren aus Wasser oder Ligoïn wird Acetylamidodimethyltoluidin in atlasglänzenden, lanzettenförmigen Blättern vom Schmp. 111.5 — 112.5° gewonnen. Dieselben sind leicht löslich in den kalten organischen Solventien ausser Ligoïn, mässig löslich in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für C₁₁H₁₆N₂O.

Procente: H 68.75, C 8.33, N 14.58.

Gef. » » 68.33, » 8.24, » 14.98, 15.27.

Mit Phenylsenföhl vereinigt sich die Base in alkoholischer Lösung zu dem in Prismen krystallisirenden *o*-Dimethylamido-*m*-tolylphenylthioharnstoff; Schmp. 153 — 154° (uncorr.).

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₉N₃S.

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.74.

Salpetrige Säure und Diazobenzolsulfosäure geben mit *m*-Amidodimethyl-*p*-toluidin (NH₂, N, CH₃ 3, 4, 1) Azofarbstoffe, erstere indem die Amidogruppe eines Moleküls diazotirt wird und dann in ein zweites eingreift. Welches Wasserstoffatom eliminirt wird oder ob

¹⁾ Diese Berichte 27, 606.

²⁾ Diese Berichte 20, 1878.

³⁾ Diese Berichte 27, 3161.

auch die Methylgruppe abgespalten wird, wie dieses bezüglich der Carboxylgruppe ¹⁾ und Methylengruppe ²⁾ dargethan ist, müssen weitere Versuche lehren.

Bei der Reduction des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins entsteht gemäss den Analysen der rohen Base noch ein sauerstoffhaltiger und ein hoch siedender sauerstofffreier Körper. Letzterer, der nur in geringer Menge auftritt, bildet feine, weisse, in kaltem Aether mässig lösliche Nadeln, die bald verharzen. Das Pikrat, aus viel heissem Amylalkohol in schwefelgelben Blättern krystallisirend, schmilzt bei 254.5⁰ (uncorr.).

Analyse: Gef. Procente: C 48.05, H 3.89.

Vielleicht liegt ein Tolidinderivat vor.

Die sauerstoffhaltige Base leitet sich wahrscheinlich vom α -Tolylhydroxylamin ab. In Alkali ist dieselbe unlöslich, so dass ein Kresol, durch etwaige Umlagerung eines β -Hydroxylaminderivates entstanden, ausgeschlossen erscheint. Ihre Indifferenz gegen Reductionsmittel, salpetrige Säure und Salzsäure spricht gegen ein β -Hydroxylaminderivat selbst ³⁾. Die Versuche zur Isolirung der beiden Verbindungen werden fortgesetzt.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyl-*p*-toluidin in Eisessig konnte entgegen van Romburgh's Angaben ⁴⁾, kein einheitliches Product gewonnen werden. Dagegen wurde das von Gattermann ⁵⁾ beschriebene Dinitrotolylmethylnitrosamin (Schmp. 126⁰) erhalten, wenn man in die Lösung des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins in 40 pCt. HNO₃ Salpetrigsäuregas einleitete.

Analyse: Ber. für C₈H₈N₄O₅.

Procente: N 23.33.

Gef. » » 23.54.

Besser entstand derselbe Körper beim Lösen von Tolylmethylnitrosamin (2 g) in Eisessig (8 ccm) und Zugabe von Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. (9 ccm) unter Kühlung.

Analyse: Ber. für C₈H₈N₄O₅.

Procente: H 40.00, C 3.33, N 23.33.

Gef. » » 40.11, » 3.69, » 23.48.

Das von Gattermann beschriebene Dinitrotolylmethylnitramin vom Schmp. 138—139⁰, welches die Nitrosoreaction giebt, ist höchstwahrscheinlich mit Nitrosamin verunreinigt. Die allgemein aufgestellte Behauptung Gattermann's, Nitramine geben der leichten Abspaltbarkeit der Nitrogruppe wegen die Nitrosoreaction, ist jedenfalls nicht aufrecht zu halten, da bei *p*-Nitrophenylmethylnitramin und dem oben

¹⁾ Nietzki und Guiterman, diese Berichte 20, 1275.

²⁾ Diese Berichte 27, 4167.

³⁾ Vergl. A. Wohl, diese Berichte 27, 1437.

⁴⁾ Rec. d. trav. chim. 3, 404.

⁵⁾ Diese Berichte 18, 1488.

beschriebenen *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin diese Reaction ausbleibt. Endlich konnte ich bei andauernder Behandlung des Tetramethyldiamidophenylmethans mit starker Salpetersäure einen in seinem sonstigen Verhalten den erst entstehenden Nitrirungsproducten gleichen Körper gewinnen, der nicht die Nitrosoreaction gab.

587. E. Jünger und A. Klages: Zur Kenntniss der Lithofellinsäure.

(Eingegangen am 23. November.)

Diese interessante Säure hat sich nur gelegentlich unter den Händen der Chemiker befunden. Goebel¹⁾, welcher dieselbe aus einem sich in der zoologischen Sammlung zu Dorpat befindlichen, aus concentrisch strahligen Massen bestehenden Gallenstein isolirte, gab der Säure den Namen, beschrieb ihre Eigenschaften und folgerte aus der Analyse des Natriumsalzes den einbasischen Charakter derselben.

Wöhler²⁾, welcher die Säure ebenfalls erhielt, als er einen Gallenstein untersuchte, fand, dass der ganze Stein aus fast reiner Lithofellinsäure bestand. Ueber die Herkunft des Gallensteins, welchen er in der pathologischen Sammlung zu Göttingen vorfand, vermochte er keine Angaben zu machen, glaubte jedoch, dass der Stein als ein sogenannter Benzoar betrachtet und aufbewahrt wurde. Er wies nach, dass die Lithofellinsäure mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt und die Zusammensetzung $C_{20}H_{36}O_4$ besitzt. Roster³⁾ wies das Vorkommen der Säure neben einer Dicarbonsäure, der Lithobilinsäure, in einer Anzahl orientalischer Benzoare nach. Grattola⁴⁾ bestätigte diese Angaben und führte genaue Löslichkeitsbestimmungen der Säure aus. Strecker⁵⁾ beschrieb ihre Farbenreactionen und folgerte daraus die Zugehörigkeit der Lithofellinsäure zur Gruppe der Cholsäuren.

Unser Ausgangsmaterial fanden wir unter den noch von Bunsen herrührenden Präparaten der hiesigen Sammlung. Das Gefäss trug eine Signatur von Wöhler: »Gallenstein aus Lithofellinsäure«; es rührt wahrscheinlich noch aus der Zeit seiner damaligen Untersuchungen über die Säure her. Das Gewicht des Steins betrug 8 g; derselbe stellte eine wallnussgrosse, bräunlich-gelbe, innen

¹⁾ Ann. d. Chem. 39, 237.

²⁾ Ann. d. Chem. 41, 150.

³⁾ Jahresbericht Fortschritte der Thierchemie 1879, 211.

⁴⁾ Jahresbericht Fortschritte der Chemie 1880, 831.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 67, 53.