

ist leicht zu erklären, wenn wir die grosse Löslichkeit derselben in Betracht ziehen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Gypsbildung von Innen nach Aussen hin erfolgt sein muss, denn dies beweist die Stellung der Krystalle zur erdigen Unterlage.

---

### Zur Kenntniss des Ditolyamins.

Von

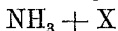
**Niclaus Gerber.**

---

#### E i n l e i t u n g.

Zu den Verbindungen, welche für die theoretische Chemie von bedeutendem Einfluss waren, dürfen wir diejenigen der zusammengesetzten Ammoniake rechnen.

Unter den Theorien, welche über die organischen Basen aufgestellt worden sind, treten zwei von ganz besonderer Bedeutung hervor, welche sich als die Ammoniak- und die Amidtheorie bezeichnen lassen. Die Erstere rührt von Berzelius<sup>1)</sup> her, während die Letztere Liebig angehört<sup>2)</sup>. Berzelius vertheidigte die Anwesenheit des Ammoniaks in den organischen Basen: sie müssen seiner Ansicht nach als zusammengesetzte Ammoniake betrachtet werden, in denen sich manigfache Radicale vorfinden und dem ursprünglichen Ammoniakkern zugestellt werden, ohne dabei ihre Eigenschaften wesentlich zu beeinträchtigen. Liebig spricht sich gegen diese Ansicht aus und nimmt in den Amidbasen nur das Radical  $\text{NH}_2$  an. In einigen Formeln ausgedrückt lässt sich Berzelius' Theorie durch folgende Formel ausdrücken:

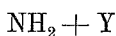


---

<sup>1)</sup> Lehrbuch Bd. V, 15.

<sup>2)</sup> Handwörterb. d. Chem. I, 699.

während die Liebig'sche Ansicht der hypotetischen Formel:



entspricht, worin X und Y ein beliebiges Radical bedeutet.

Gegen beide Theorien wurden Einwürfe erhoben und die Berzelius'sche Theorie wusste Dank seiner Autorität sich lange Zeit unter den Chemikern Geltung zu verschaffen.

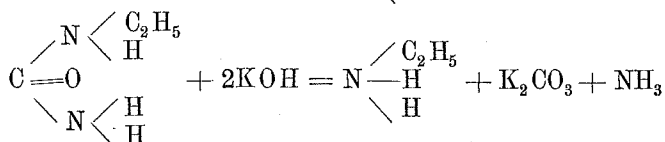
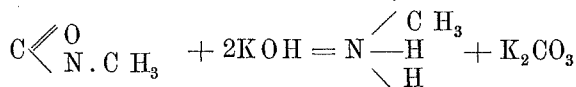
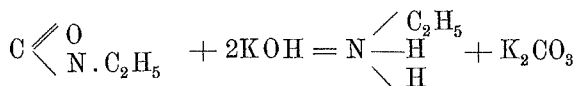
Das Anilin, die erste aromatische Base wurde 1826 von Unverdorben <sup>1)</sup> bei der trockenen Destillation des Indigos entdeckt, und war lange Zeit die einzige bekannte Base. Hofmann <sup>2)</sup> entdeckte dann 1845 durch Reduction des Nitrotoluols das Toluidin. Diese beiden Basen waren lange Zeit mehr oder weniger die Hauptrepräsentanten für obige Theorien, bis dann Hofmann durch seine Untersuchungen über die Einwirkung des Chlorecyans auf das Anilin zu Ergebnissen gelangte, welche sich nicht mehr mit Berzelius' Theorie vereinigen liessen <sup>3)</sup>. Allein noch viel schlagendere Gründe für die Amidtheorie lieferte Wurtz durch seine höchst wichtigen Untersuchungen über die Aether der Cyansäure. Schon 1839 sprach Liebig den Gedanken aus: »Wenn wir im Stande wären, den Sauerstoff im Aethyl- und Methyloxyd, oder in den Oxyden zweibasischer Radicale zu vertreten durch 1 Aequivalent Amid, so würden wir ohne den geringsten Zweifel, Verbindungen haben, die sich dem Ammoniak ganz ähnlich verhalten«. Diese Worte sagte Liebig zehn Jahre vor Entdeckung der Verbindungen, welche Wurtz im Jahre 1849 ausführte, und die alle Eigenschaften, welche er ihnen beilegte, in Wirklichkeit besaßen.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. 8. 397.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV. 15.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVII. 129.

Wurtz machte zu dieser Zeit <sup>1)</sup> zuerst auf zwei neue Basen aufmerksam, welche er vom Ammoniak ableitete und den Namen Methyl- und Aethyl-Amin gab. Er erhielt diese Basen durch Einwirkung von Kali auf die entsprechenden Aether der Cyansäure oder Cyanursäure und bei der Einwirkung von Kali auf zusammengesetzte Harnstoffe:

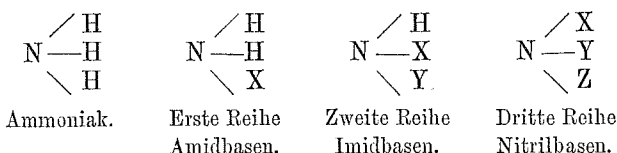


Ein Jahr später zeigte Hofmann <sup>2)</sup> bei seiner Untersuchung über die Einwirkung organischer Chloride und Bromide auf das Anilin, als deren erstes Ergebniss er zum Melanilin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_3\text{H}_3$  gelangte, dass sich keineswegs nur 1 Atom Wasserstoff vertreten lässt, sondern selbst Alle. Er fand nämlich, dass das Anilin und ihm ähnliche Basen, sowie das Ammoniak unter dem Einfluss der Bromide etc. des Aethyls, Methyls u. s. w. im Stande sind die übrigen Wasserstoffatome noch zu vertreten, und gelangte auf diese Weise zu einer unabsehbaren Reihe neuer Verbindungen, welche er zum Unterschiede von den von Wurtz entdeckten, im Ammoniak nur 1 Wasserstoffatom vertretenden Basen, welche dieser Amidbasen nannte, mit dem Namen

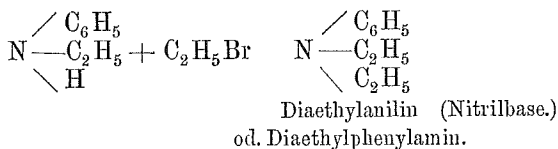
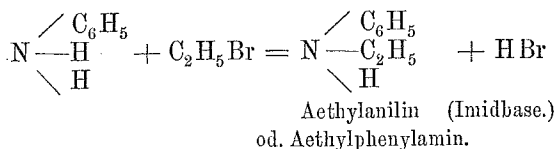
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXI, 322. Compt. rend. XXVIII, 223.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII, 91.

Imid- und Stickstoffbasen (Nitrilbasen) bezeichnete. Er stellte nun für seine Basen drei Reihen allgemeiner Formeln auf <sup>1)</sup>, welche er vom Typus Ammoniak ableitete:



Die erste Reihe war schon ziemlich vertreten, hieher gehörte das Anilin, das Toluidin und die von Wurtz entdeckten Basen Methyl-, Aethyl-, Amyl- etc. Amin. Basen der zweiten und dritten Reihe waren bis dahin nicht beobachtet und erst Hofmann <sup>2)</sup> gelang es durch Einwirkung halogenirter Radicale auf eine der ersten und der zweiten Reihe angehöriger Basen, zu den zwei andern Reihen zu gelangen. Z. B.:



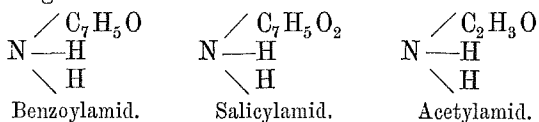
Durch Einwirkung von Halogenen und Säuren auf dieselben gelangte er z. B. zu einem Tribromphenylamin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_3\text{N}$  und zu einem Nitranilin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{NH}_2$ .

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, 124.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, 128.

Gerhardt machte 1852 <sup>1)</sup> bei seiner Classification organischer Verbindungen schon auf die allgemeine Constitution der Aminbasen aufmerksam. In seinen Untersuchungen über wasserfreie organische Säuren <sup>2)</sup> gelangte er zur Ansicht, dass sich sämtliche organische Verbindungen von einer kleinen Anzahl Typen ableiten lassen. Er nahm dann ferner, um von den Verbindungen zu sprechen, welche sich vom Typus Ammoniak ableiten, an, dass die Wasserstoffatome durch sogenannte positive Radicale, d. h. Verbindungen, welche nur aus Kohlen- und Wasserstoff bestehen, vertreten seien oder aber von solchen, welche neben Kohlen- und Wasserstoff noch aus Sauerstoff bestehen, und welche er negative Radicale nannte, oder aber auch Solche, in welchem er sich die Wasserstoffatome durch positive und negative Radicale vertreten dachte.

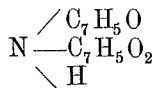
Die Aminbasen, welche bis jetzt durch Wurtz und Hofmann bekannt wurden, waren nach Gerhardt's Theorie in die erste, also positive Reihe zu stellen, indem bis dahin keine mit negativen Eigenschaften bekannt waren. Erst Gerhardt und Chiozza gelangten durch Einwirkung von Chlorverbindungen organischer Säureradicalen auf festes kohlen-saures Ammoniak zu den entsprechenden Amidbasen. Die so entstehenden Amide, welche sie primäre Amide nannten, lassen sich betrachten als ein Molecul Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die negativen Radicale z. B. Benzoyl, Salicyl, Acetyl etc. vertreten ist, und denen folgende Formeln zukommen:



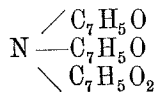
<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 57 u. 149.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 297.

Um mit diesen Verbindungen zu secundären und tertiären Amiden zu gelangen, d. h. zu Verbindungen, in denen 2 und 3 Atome Wasserstoff noch durch Säureradicale vertreten sind, wurden die primären und secundären Amide mit den äquivalenten Mengen der betreffenden halogenirten Säureradicalen behandelt und gelangten z. B. zu folgenden Verbindungen:

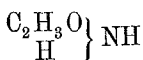


Benzoylsalicylamid.

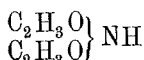


Dibenzoylsalicylamid.

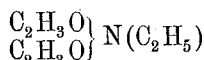
Was die Ansicht über die Constitution der Amide anbetrifft, so nahm Wurtz <sup>1)</sup> an, dass sich dieselben auf den Typus Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  beziehen, in welchem bei primären Amiden das eine Wasserstoffatom des Wassers durch ein electronegatives Radical ersetzt wäre, der Sauerstoff hingegen durch die Gruppe  $\text{NH}$ . Nach seiner Ansicht musste bei ihm der Typus Ammoniak für die Amide folgende Constitution  $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{NH}$  haben und seine Anschauungsweise für die Amide folgende Gestalt annehmen:



Acetylamid.



Diacetylamid.



Diacetylaethylamid.

Gerhardt <sup>2)</sup> wendet dagegen ein, dass die Beziehung der Amide auf den Typus Ammoniak mehr der Natur entspreche, sofern die Ersetzung von 1, 2, 3 Atomen Wasser-

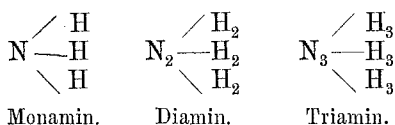
<sup>1)</sup> Jahresb. 53. 465. Compt. rend. XXXVII, 246.

<sup>2)</sup> Jahresb. 53. 466.

stoff in demselben durch sauerstoffhaltige Radicale wirklich gelinge. Wurtz beharrte aber bei seiner Ansicht, und nur darin stimmten beide Forscher überein, die Aminsäuren als vom Typus Wasser abzuleiten.

Was die modernen Ansichten über die zusammengesetzten Ammoniake anbetrifft, so lasse ich hier kurz das Nothwendigste folgen.

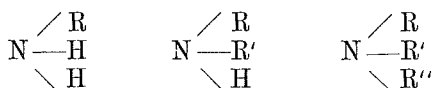
Unter zusammengesetzten Ammoniakten versteht man Verbindungen, welche sich vom Typus Ammoniak ableiten lassen. Diese Basen lassen sich ferner auf den ein-, zwei- und dreifachen Typus Ammoniak beziehen, und werden je nach dem Grade ihrer Condensation Monamine, Diamine, und Triamine genannt, welchen folgende Formeln zukommen:



Sind im Ammoniak die Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt, so nennt man die Verbindungen Aminbasen, sind sie hingegen durch Säureradiale vertreten, so werden dieselben Amidbasen genannt. Es können ferner im Ammoniak Alcohol und Säureradiale miteinander vorkommen, jedoch ist für diese Verbindungen bis jetzt keine einheitliche Nomenklatur zu Stande gekommen. Auf diesen Punkt werde ich später eintreten.

Im Ammoniak lässt sich ferner der Wasserstoff wie wir schon gesehen haben zum Theil oder auch ganz durch ein und dasselbe Radical eines Alcohols oder durch diejenigen verschiedener Alcohole oder Säureradiale ersetzen: Nennen wir nun allgemein R, R', R'' drei verschiedene Al-

cohol- oder Säureradicale, so lassen sich folgende Verbindungen erhalten



Die Körper, denen die Formel  $\begin{array}{c} \diagup \text{R} \\ \text{N} - \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  entspricht, nennt man primäre Monamine oder Amidbasen, diejenigen von der Formel  $\begin{array}{c} \diagup \text{R} \\ \text{N} - \text{R}' \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  bezeichnet man als secundäre Monamine oder Imidbasen und Solche von der Formel  $\begin{array}{c} \diagup \text{R} \\ \text{N} - \text{R}' \\ \diagdown \text{R}'' \end{array}$  heissen tertiäre Monamine oder Nitrilbasen. Auf die analogen Verhältnisse der Di- und Triamine einzugehen würde mich zu weit führen.

Was nun noch die moderne Nomenklatur anbetrifft, so haben wir schon kennen gelernt Aminbasen von Amidbasen zu unterscheiden, insofern entweder der Wasserstoff im Ammoniak durch Alcohol- oder Säureradicale vertreten ist. Diejenigen Basen, in welchen beide Radicale vereint vorkommen, hat Gerhardt Alcalamide genannt und dann secundäre von tertiären Monalcalamiden unterschieden, so

z. B. wäre das Aethylacetamid  $\begin{array}{c} \diagup \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{N} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  wie man es

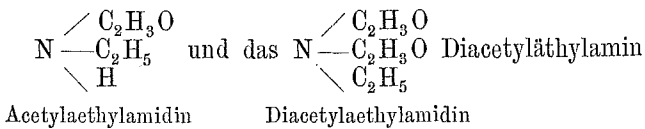
jetzt nennt ein secundäres Monalcalamid und die Verbindung

$\begin{array}{c} \diagup \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{N} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  das Diacetylaethylamid ein tertiäres Monalcalamid. Für die Diamine und Triamine, welche



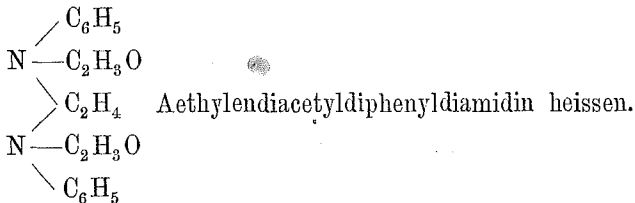
sich vom Typus  $N_2H_6$  und  $N_3H_9$  ableiten, stellt er die Namen Dialcalamid und Trialcalamid auf.

Was also die Einen Monalcalamid etc. für unsere gemischten Monamine, Di- und Triamine nennen, heissen die Andern kurzweg Amid. Gretillat <sup>1)</sup> hat nun vorgeschlagen diejenigen Basen, in welchen sowohl Alcohol- als Säureradical vorkommen, und welche also weder Amin- noch Amidbasen sind, kurzweg Amidine zu nennen. So würde z. B. unser Aethylacetylamid:



heissen.

Entsprechend diesen Monaminen würde man ein Diamin, z. B. das Aethylendiacetyldiphenyldiamidin:



Diesen Vorschlag zur Bezeichnung gemischter Basen finde ich in der That am zweckmässigsten und einfachsten und ist es zu hoffen, dass sich diese Benennung bald in unserer chemischen Terminologie allgemein einbürgern wird.

Lange Zeit waren keine secundären und tertiären aromatischen Aminbasen bekannt, bis dann Hofmann <sup>2)</sup> durch

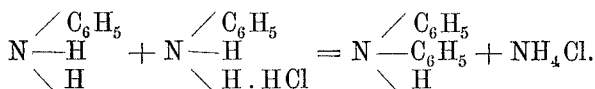
<sup>1)</sup> Gretillat. Dissertation inaugurale, Orell, Füssli & Cie. Zür. 73.

<sup>2)</sup> Jahresber. 64. 427.

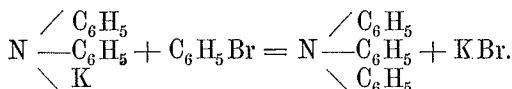
trockene Destillation des Anilinblau's  $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$  ein dem Zersetzungsproduct des Anilinvioletts dem Aethylphenyl-

amin entsprechende Base, das Diphenylamin  $N \begin{array}{l} / C_6H_5 \\ - C_6H_5 \\ \backslash H \end{array}$  er-

hielt. G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut erhielten später <sup>1)</sup> das gleiche Product durch die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Anilin nach folgender Gleichung:



Zu einem tertiären Amin gelangten Merz und Weith <sup>2)</sup> durch die Einwirkung von Kaliumdiphenylamin auf Anilinbenzol:



Auf weitere synthetische Darstellungsmethoden der Aminbasen einzugehen würde mich in meiner Einleitung zu weit führen, und gehe somit zu meiner Arbeit über.

## II.

### Literatur über das Ditolylammin.

Das Ditolylammin wurde zuerst 1866 von G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut <sup>3)</sup> durch Einwirkung von salzsaurem Toluidin auf Toluidin dargestellt, analog der Darstellung des Diphenylamins durch Einwirkung von Anilin

<sup>1)</sup> Jahresb. 66. 431.

<sup>2)</sup> Ber. d. chem. Gesell. VI, 1516.

<sup>3)</sup> Jahresb. 66. 432.

auf verschiedene Anilinsalze. Derselbe ist vollkommen weiss, krystallisirbar und siedet bei 350 bis 360°. Die Salze zerlegen sich wie diejenigen des Diphenylamins in Berührung mit Wasser. Mit Salpetersäure färbt sich das krystallisirte Ditolyamin gelb. Nach Girard und de Laire<sup>1)</sup> entsteht durch Behandlung des Ditolyamins mit Anderthalb-Chlor-kohlenstoff ein kastanienbrauner Farbstoff.

### III.

#### Darstellung des Ditolyamins.

Zur Darstellung meines Ausgangsproductes ging ich vom festen, also 1.4 Paratoluidin aus.

Eine gewisse Partie Toluidin wurde in eine Porzellanschale gebracht auf dem Wasserbade geschmolzen, und nun so lange concentrirte Salzsäure in kleinen Mengen eingetragen, als noch eine Fällung entstand. Lässt man dieses Gemisch längere Zeit ruhig stehen, so bilden sich lange, schön röthlich gefärbte prismatische Krystalle, sonst nur kleine Nadelchen oder Blättchen. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und nachher bei 100° getrocknet. Die Mutterlauge wurde wieder zur Krystallisation eingedampft und gleich den ersten Quantitäten behandelt. Die so gewonnene Ausbeute entspricht selbstverständlich der Theorie.

Das salzsaure Toluidin ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alcohol ziemlich und in Aether sehr wenig löslich, es ist ferner unzersetzt sublimirbar. Nach Lang<sup>2)</sup> krystallisirt dasselbe monoklinisch.

<sup>1)</sup> Jahresb. 67. 962.

<sup>2)</sup> Wien. Akad. Bericht. LV. Band. II. Abthl. pag. 409.

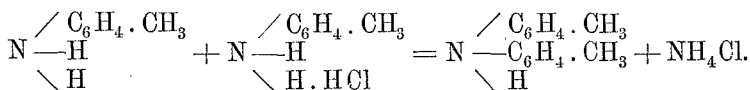
Zur Darstellung des Ditolyamins nahm ich 50 Gramm des gut getrockneten, pulverisirten salzsauren Toluidins und mischte dasselbe innig mit 30 Gramm Paratoluidin. Das Gemisch wurde in schwer schmelzbare Röhren eingeschmolzen und zirka 10—15 Stunden einer Temperatur von 250—270° im Luftbade ausgesetzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren zeigte sich kein Druck, hingegen Entweichen von sehr geringen Mengen weisslicher Dämpfe. Der Inhalt bildete grösstentheils dunkle, schmierige Massen, mit an den Wandungen haftenden schön weissen Krystallen, welche sich als unverändertes salzsaures Toluidin ergaben. Der Röhreninhalt wurde nun in eine Porzellanschale gebracht und die ganze Masse, um von unverändertem Toluidin und salzsaurem Toluidin zu befreien, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei sich über der Flüssigkeit ein dunkles Oel ausschied, welches beim Erkalten zu langen schwarzen Krystallen erstarrte und sich als unreines Ditolyamin ergab. Die schwarze Krystallmasse wurde von der Flüssigkeit abgehoben, auf einen Trichter gebracht und mit warmem Wasser ausgewaschen und nachher getrocknet. Die Basis wird von den anhängenden Farbstoffen am leichtesten durch die fractionirte Destillation rein erhalten. Die Reinigung gelingt nur dann vollkommen und rasch, wenn man die Flamme des Brenners gehörig auf den Fractionirkolben einwirken lässt, hiebei steigen die Farbstoffe zuerst in die Höhe, sinken aber bald nieder und nun geht ein bei über 360° siedendes hellgelb gefärbtes, ziemlich reines Liquidum über, welches sehr bald erstarrt. Das erstarrte Produkt einige Male aus Aether-Alcohol umkrystallisirt liefert reines Ditolyamin, das in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei 78—79° schmelzen, und bei höhern Temperaturen sublimiren.

0,885 Gramm getrocknete Substanz ergaben 0,885 CO<sup>2</sup> und 0,157 H<sub>2</sub>O. Die Formel verlangt:

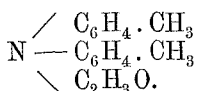
		Gefunden:
C	85,27	85,26
H	7,61	7,65

Das Ditolyamin ist sehr leicht löslich in Alcohol, Aether, Essigsäure, Ligroin und Benzol.

Der chemische Vorgang seiner Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



#### Acetyl-Ditolyamin.



10 Gramm Ditolyamin wurden in etwas Benzol gelöst und mit 7 Gramm Chloracetyl versetzt, wobei sich ziemlich lebhaft Reaction einstellte, so dass die Flüssigkeit bedeutend warm wurde. Die Mischung wurde in einem Kälbehen mit Rückflussrohr auf dem Wasserbade so lange erwärmt, als dem Rohr noch Salzsäuredämpfe entstiegen. Da ich wahrscheinlich zur Lösung des Ditolyamins zu viel Benzol anwandte, erhielt ich nach beendigter Reaction nicht wie Merz und Weith <sup>1)</sup> von der Darstellung ihres analogen Acetyldiphenylamins angeben, sogleich eine körnig krystallinische Fällung, welche beim Erwärmen noch beträchtlich zunimmt, sondern eine rothe Flüssigkeit. Diese wurde

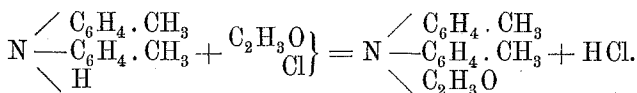
<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. VI, 1511.

nun auf dem Wasserbade um das überschüssige Benzol und Chloracetyl zu entfernen, bis zur Syrupconsistenz eingengt. Beim Erkalten schieden sich nach einiger Zeit kleine Kryställchen aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin, in ziemlich grossen Tafeln erhalten wurden, welche aber immer noch etwas gelblich gefärbt erschienen und daher zur völligen Reinigung noch aus Aether-Alcohol umkrystallisirt wurde. Die Krystalle schiessen immer in zu Gruppen vereinigten Täfelchen an, welche wahrscheinlich dem rhombischen oder triklinischen System angehören. Sie sind in Alcohol, Aether, Essigsäure, Benzol und Ligroin sehr leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Die Verbindung ist unzersetzt destillirbar, siedet weit über  $360^{\circ}$  und schmilzt bei  $85^{\circ}$ .

0,228 Gramm Substanz gaben 0,667 Gramm  $\text{CO}^2$  und 0,145  $\text{H}_2\text{O}$ .

Daraus für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$	Berechnet:	Gefunden:
C	80,32	79,77
H	7,11	7,07

Die Entstehung des Acetyl-Ditolylamins entspricht der Gleichung:



#### Benzoyl-Ditolyamin.

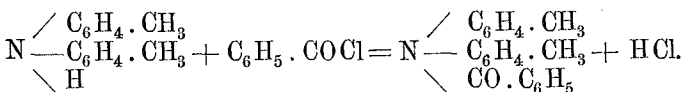
Eine Benzollösung von 20 Gramm Ditolyamin wurde mit 15 Gramm Chlorbenzoyl versetzt, hiebei zeigte sich aber keine so heftige Reaction, wie dieses bei der Einwirkung des Chloracetyls der Fall war. Die Mischung wurde wieder so lange unter Rückfluss auf dem Wasserbade er-

wärmt, als noch Salzsäuredämpfe dem Rohr entstiegen; dabei schied sich ein braunrothes Oel ab, welches beim Erkalten der Flüssigkeit zu einem grünlichen aus Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrte. Um das überschüssige Chlorbenzoyl zu entfernen, wurden die Krystalle mit verdünnter Natronlauge behandelt. Die so erhaltenen ziemlich reinen Krystalle riechen charakteristisch nach Geranien. Aus Alcohol und Aether mehrmals umkrystallisirt erhält man dieselben in schön weissen, prismatischen Nadeln. Sie sind in Alcohol, Aether und Essigsäure sehr leicht, in Benzol und Ligroin etwas schwieriger löslich; sind unzersetzt destillirbar und ziemlich hydropisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 125°.

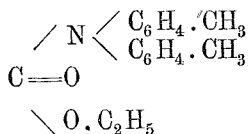
0,253 Gramm bei 100° längere Zeit getrocknete Substanz gaben bei der Verbrennung 0,144 Gramm H<sub>2</sub>O und 0,776 Gramm CO<sup>2</sup>.

Die Formel C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO	Verlangt:	Gefunden:
	C 83,72	83,43
	H 6,31	6,33

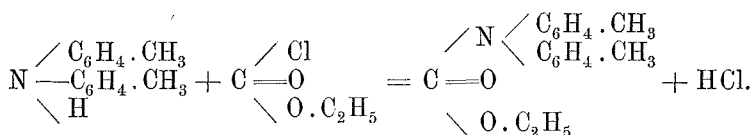
Chemischer Vorgang:



Ditoly lurethan.



war nach folgendem Prozess zu erwarten:



Diese Verbindung erhielt ich durch Vermischen einer Lösung von Ditolyamin in Benzol mit Chlorkohlensäureäther, welchen ich unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade so lange darauf einwirken liess, als sich noch Salzsäuredämpfe entwickelten. Die Reaction geht sehr glatt vor sich und ist nach einigen Stunden beendigt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit zur Syrupdicke erhielt ich nach Erkalten derselben eine dunkelbläulich gefärbte krystallinische Masse, welche erst nach sehr vielem Umkrystallisiren aus Alcohol und Aether ganz rein erhalten werden konnte. Die Krystalle stellen rein, grosse rhombische Tafeln dar, welche in Alcohol, Aether, Benzol und Ligroin sehr leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich sind. Das Ditolylurethan lässt sich unzersetzt destilliren und wird dadurch sehr rasch von Farbstoffen frei erhalten. Beim Erhitzen geht ein bei über 360° hellgelb gefärbtes dickes Oel über, welches bald erstarrt. Die Ausbeute ist ziemlich beträchtlich.

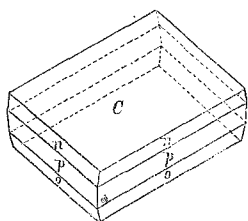
0,302 Gramm Substanz gaben 0,832 Gramm CO<sup>2</sup> und 0,204 H<sub>2</sub>O.

Für die Formel	Berechnet:	Gefunden:
C	75,55	75,13
H	7,43	7,48

Folgende Skizze und krystallographische Angaben über



das Ditolyurethan habe ich der Güte des Herrn Dr. C. Hintze in Strassburg zu verdanken.



Das Ditolyurethan krystallisirt monoklinisch und bildet weisse, ziemlich durchsichtige Krystalle mit matten, sehr gewölbten Flächen, die nur sehr annähernde Messungen gestatteten. Die beobachteten Flächen sind:

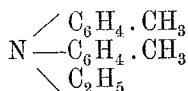
$$\begin{aligned} c &= oP = (\infty a : ab : c) \\ p &= \alpha P = (a : b : \alpha c) \\ o &= +P = (a' : b : c) \\ n &= -P = (a : b : c) \end{aligned}$$

Gemessen wurde:

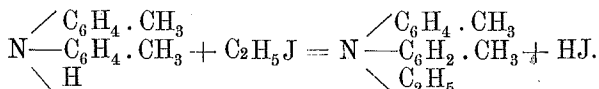
$$\begin{aligned} p : p \text{ (über } a) &= 98^\circ 30' \\ c : p &= 96^\circ 45' \\ c : o &= 134^\circ 50' \\ c : n &= 138^\circ 47' \\ n : n \text{ (in } b) &= 128^\circ 41' \\ o : o \text{ (in } b) &= 124^\circ 27' \end{aligned}$$

Die Krystalle nach  $c$  tafelartig, besitzen eine deutliche Spaltungsrichtung nach der Symmetrieebene und eine undeutliche nach dem Prisma. Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene, ungefähr der Basis; durch jede parallele Prismenfläche ist eine Axe sichtbar.

Aethyl-Ditolyamin.



A. W. Hofmann <sup>1)</sup> gibt an, dass es ihm nicht gelungen sei das analoge Diphenylamin zu äthylisiren, deshalb versuchte ich die Aethylirung mit meinem Ditolylammin, welche auch über Erwarten leicht gelang. Gewünschtes Produkt erhielt ich durch Einwirkung von Jodäthyl auf Ditolylammin nach folgender Gleichung ziemlich leicht:



Zur Darstellung schmolz ich 6,5 Gramm Ditolylammin mit 5 Gramm Jodäthyl in eine schwer schmelzbare Kaliröhre ein und setzte diese einige Stunden einer Temperatur von 150° aus. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren zeigte sich kein Druck und der Inhalt bestand aus zwei flüssigen Schichten, einer kleinern und einer grössern. Die Schichten wurden getrennt und es zeigte die kleinere zuerst einen charakteristischen Geruch nach Aether, welcher später in den bekannten Kräuterkäsegeruch überging. Die grössere ölige Schicht wurde längere Zeit in einem Kölbchen auf dem Wasserbade gehalten, um das überschüssige Jodäthyl vom gebildeten Jodwasserstoff zu entfernen. Die Flüssigkeit blieb dabei, abgesehen von etwas Braunfärbung, unverändert und wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei ging weit über 360° ein schön hellgelb gefärbtes ziemlich dickflüssiges Oel über, welches schwach aromatischen Geruch besass und in einer Kältemischung von -20° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die kleinere Schicht erwies sich zum Theil als un-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXII, 164.

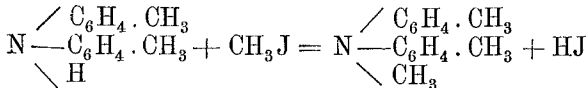
verändertes Jodäthyl vermengt mit einer kleinen Menge Aethyl-Ditolylamins.

0,264 gereinigte Substanz gaben 0,8213 Gramm  $\text{CO}^2$  und 0,1975  $\text{H}_2\text{O}$ .

Für die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$	Berechnet:	Gefunden:
C	85,33	84,97
H	8,44	8,32

### Methyl-Ditolylamins.

Analog vorigem Körper hoffte ich nach folgender Gleichung:



zum Methyl-Ditolylamins zu gelangen.

Erster Versuch: Ich liess auf 6,5 Gramm Ditolylamins 5 Gramm Jodmethyl in einem Kölbchen mit Rückflussrohr im Paraffinbade längere Zeit bei 150—170° einwirken. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrte das Gemenge zu einer dunklen krystallinischen Masse, welche sich in Alcohol mit schön violetter Farbe löste. Die Krystalle, welche ich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alcohol und Aether erhielt, gaben mir schon durch ihr Aussehen Vermuthung von unverändertem Ditolylamins, welche sich dann auch durch verschiedene Schmelzpunktsbestimmungen als solches bestätigte.

Zweiter Versuch: Eine Partie Ditolylamins wurde in etwas Benzol gelöst und mit der entsprechenden Menge Jodmethyl in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschmolzen und das Gemisch längere Zeit auf einer Temperatur

von 150—120° gehalten. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck und der Röhreninhalt als eine braunrothe Flüssigkeit. Diese wurde der fractionirten Destillation unterworfen und gab nach zuerst übergehendem Benzol und Antheilen von Jodmethyl ein bei weit über 360° übergehendes Oel, welches bald erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether und Alcohol sich wieder durch sein Aussehen und den Schmelzpunkt als unverändertes Ditolyamin ergab.

Dritter Versuch: 6,5 Gramm einer Lösung von Ditolyamin in Benzol wurden mit 5 Gramn Jodmethyl wieder in eine Röhre eingeschmolzen und nun 2 Tage einer Temperatur von 250—300° ausgesetzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre zeigte sich Druck und massenhaftes Entweichen von dicken weissen Dämpfen, welche in Wasser aufgefangen wurden und sich hernach als Benzoldämpfe vermischt mit Jodwasserstoffsäure ergaben. Der Röhreninhalt zeigte sich zum grössten Theil als schwarze schmierige Masse, welche in Alcohol, in welchem sie sehr leicht löslich war, aufgenommen wurde. Die alcoholische Lösung wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei nach zuerst übergegangenem Alcohol und Benzol, massenhaft Dämpfe von Jodwasserstoffsäure auftraten. Die Fraction musste eingestellt, und es konnte deswegen kein reines Product erhalten werden. Das Auftreten von Jodwasserstoff beweist, dass eine Reaction stattgefunden hatte, in welchem Sinne aber lässt sich nicht erklären.

Vierter Versuch: Das gleiche Gemisch wurde wieder in eine Röhre eingeschmolzen und 2 Tage einer Temperatur von 200° ausgesetzt. Die Röhre öffnete sich wieder mit Druck und reichhaltigem Entweichen von weissen Nebeln. Der Röhreninhalt wurde zuerst mit sehr verdünnter Natron-

lauge behandelt, wobei sich ein dunkles Oel ausschied, welches nach mehrmaligem Auswaschen mit heissem Wasser und nachheriger Destillation über Natrium ein bei über  $360^{\circ}$  übergehendes Oel abgab, welches trotz öfterem Fractioniren nicht rein erhalten werden konnte und deswegen auch keine Analysen erlaubte.

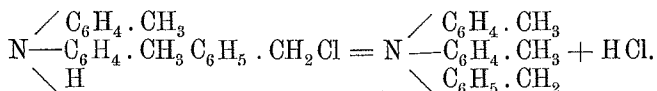
#### Einwirkung von Benzylchlorid auf Ditolyamin.

Erster Versuch: 6,5 Gramm Ditolyamin wurden in etwas Benzol gelöst und mit 5 Gramm Benzylchlorid in eine Röhre eingeschmolzen und einige Tage einer Temperatur von  $250^{\circ}$  ausgesetzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck und der Inhalt zum grössten Theil flüssig nur mit einigen an den Wandungen haftenden Kryställchen. Trotz mehrmaligem Fractioniren erhielt ich nach den zuerst übergehenden Partien von Benzol und nicht in Reaction getretenem Benzylchlorid immer nur ein rothes dickflüssiges Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Zweiter Versuch: Eine gleiche Mischung wurde mehrere Tage einer Temperatur von  $250-300^{\circ}$  ausgesetzt, wobei die Röhre nach dem Erkalten sich wieder ohne Druck öffnete und der Inhalt die obige Beschaffenheit zeigte. Um die Flüssigkeit von überschüssigem Benzol zu befreien, wurde dieselbe längere Zeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade gehalten, wobei die Flüssigkeit Syrupconsistenz annahm. Trotz mehrmaligem Fractioniren erhielt ich auch dieses Mal wieder ein rothes schwerflüssiges Oel, welches beim Erkalten zum Theil verharzte. In einer Kältemischung von  $-20^{\circ}$  konnte das Oel nicht zum Er-

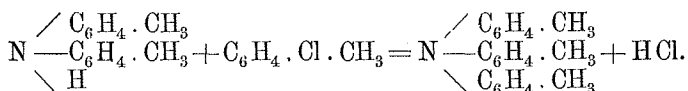
starren gebracht werden. Viele Versuche das Product zur Analyse rein zu erhalten, schlugen Alle fehl.

Das Isomere des Tritolylamins, das Benzyl-Ditolyamin hätte man nach folgendem Vorgange erwarten sollen:



### Versuche zur Darstellung des Tritolylamins.

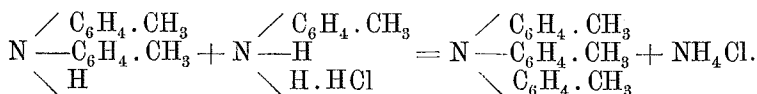
Erster Versuch: Um zu dieser Verbindung zu gelangen, versuchte ich auf analoge Weise der vorhergehenden Versuche mit Chlortoluol auf Ditolyamin einzuwirken und glaubte möglicherweise nach folgender Gleichung günstige Resultate zu erhalten.



Gleiche Molecule Ditolyamin und Chlortoluol wurden in eine Röhre eingeschmolzen und das Gemisch zuerst einen Tag im Luftbade bei 200° ausgesetzt; dabei war aber keine Veränderung wahrzunehmen. Die Röhre wurde nun mehrere Tage auf 250—300° gehalten, zeigte aber auch nach dieser Zeit beim Oeffnen weder Druck noch Entweichen von Chlorwasserstoffdämpfen. Der Inhalt war zum Theil flüssig und als schwarze schmierige Masse vorhanden. Nach den ersten Antheilen bei der fractionirten Destillation ging ein Oel bei 360° über, welches bald erstarrte und sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alcohol und Aether als unverändertes Ditolyamin erwies.

Zweiter Versuch: Durch Einwirkung von salzsaurem Toluidin auf Ditolyamin, hoffte ich, analog der Darstellung

des Ditolyamins zum Tritolyamin zu gelangen. Es lässt sich dieser Vorgang nach folgender Gleichung erwarten:



Zu diesem Zwecke wurden gleiche Theile Ditolyamin und trockenes salzsaures Toluidin in einem Mörser tüchtig zusammengerieben und nun in eine Röhre gegeben und zugeschmolzen. Diese Röhre mehrere Tage einer Temperatur von 250—300° ausgesetzt, zeigte beim Oeffnen gar keinen Druck und ihren Inhalt als eine compacte krystallinische Masse. Um allfällig nicht in Reaction getretenes salzsaures Toluidin zu entfernen, wurde die Masse mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei sich über der Flüssigkeit ein schwarzes Oel ausschied, welches beim Erkalten erstarrte. Das schwarze Product wurde getrocknet und der Destillation unterworfen, welche ein über 360° überdestillirendes helles Oel abgab, welches bald erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren sich wieder als Ditolyamin herausstellte.

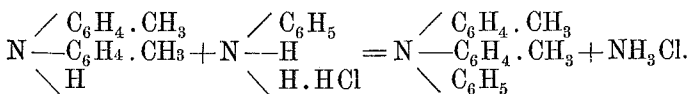
Kurz vor Abschluss vorliegender Arbeiten, erschien von Merz und Weith<sup>1)</sup> eine eigene Darstellungsmethode des analogen Triphenylamins, welche ich zur Erlangung des Tritolyamins auch zur Anwendung brachte.

Um die Affinitäten zu steigern, ersetzten dieselben ein Wasserstoffatom im Anilin und Diphenylamin durch ein Alkalimetall. Kalium wirkt auf Anilin ziemlich leicht, ja schon in der Kälte ein; etwas schwieriger verläuft die Einwirkung von Kalium auf das Diphenylamin, doch lässt

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. VI, 1514.

sich diese Reaction nach einigen Stunden auch vollenden. Analog diesen Thatsachen liess ich nun Kalium und Natrium auf geschmolzenes Ditolylam in einwirken. Das eine wie das andere Metall vermischt sich mit diesem gar nicht oder aber ausserordentlich schwer und es scheiden sich beide Metalle nach einiger Zeit als kleine Metallkugeln wieder aus. Chlortoluol und Brombenzol, welches ich auf in solcher Weise behandeltes Ditolylam in einwirken liess, zeigte umgekehrt, wie dieses Merz und Weith <sup>1)</sup> von ihren analogen Produkten angeben, gar keine und auch beim Erhitzen nicht die geringste Reaction. Mehrere Versuche, welche ich mit andern halogenirten Kohlenwasserstoffen anstellte, gaben die gleichen negativen Resultate.

Versuche, die Phenylgruppe in das Ditolylam in einzuführen, gelangen mir durch die Einführung von Brombenzol auf mit Kalium behandeltes Ditolylam in nicht und fühlte ich mich daher noch veranlasst, reines Anilin auf dieses einwirken zu lassen, welche Reaction ich durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringe :



Mannigfaltige Versuche, in offenen und geschlossenen Gefässen, und bei allen möglichen Temperaturen, angestellt, waren wie vorhergehende ebenso erfolglos.

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. VI, 1515.



## IV.

**Verhalten des Ditolyamins und Derivate  
gegen Salpetersäure.****Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Ditolyamin.**

Rauchende Salzsäure wirkt schon in der Kälte sehr energisch, und unter massenhafter Entwicklung rother Dämpfe auf das Ditolyamin ein. Bei Vermeidung eines Ueberschusses der Säure erhält man rothe Nadeln, sonst aber eine rothe Flüssigkeit aus der auf Zusatz von viel Wasser ein ziemlich voluminöser gelber bis ziegelrother Niederschlag entsteht, welcher sich in Kali- oder Natronlauge mit rother Farbe löst und durch Säuren wieder gelb ausgefüllt wird. Derselbe ist im Alcohol und Aether wenig, hingegen in Nitrobenzol löslich und bildet kleine Krystallnadelchen, welche beim Erhitzen verpuffen.

Gewöhnliche Salpetersäure gibt ähnliche Producte, doch unter weniger heftiger Reaction.

Merz und Weith <sup>1)</sup> geben Reactionen der Salpetersäure an, welche dieselben in essigsaurer Lösung des Diphenylamins anstellten, und welche ich in gleicher Weise auf mein Produkt in Anwendung brachte. Salpetersäure gibt in essigsaurer Lösung des Ditolyamins zuerst eine Gelbfärbung, auf Zusatz von mehr Säure wird dieselbe braun, verschwindet dann wieder zu der ursprünglichen Gelbfärbung und scheidet nach einiger Zeit schöne gelbe Nadelchen ab, welche sehr wahrscheinlich ähnliche Producte wie die obigen darstellen. Salpetrige Säure gibt in der gleichen Lösung kleine orangefarbene Nadelchen. Vielleicht ein Nitrosoprodukt.

---

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. VI, 1517.

**Rauchende Salpetersäure auf Benzoyl-Ditolyamin.**

Die Einwirkung der Säure auf die Basis ist nicht stürmisch und gibt bei Vermeidung eines Ueberschusses von Säure auch kleine, gelbe Nadeln, welche sich ohne Zersetzung mit Wasser auswaschen lassen und schon in solcher Weise ziemlich rein erhalten werden können. Bei Ueberschuss von Säure erhält man wie bei vorhergehender Verbindung eine rothe Lösung, welche auf Zusatz von Wasser kleine gelbe Krystalle ausfallen lässt, und die durch Umkrystallisation aus Alkohol und Aether rein erhalten werden können. Die Verbindung ist in Alcohol und Aether schwerer, in Essigsäure und Benzol leichter löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 165 °.

**Rauchende Salpetersäure auf Acetyl-Ditolyamin.**

Die Einwirkung ist wie beim Ditolyamin höchst stürmisch. Man erhält orangerothe Nadelchen, welche aus einem Gemische von zwei Nitroproducten bestehen. Durch Umkrystallisiren des Gemisches aus Alcohol erhält man eine leichter lösliche, welche in kleinen rothen Alizarin-ähnlichen Kryställchen anschießt, welche bei 185 ° schmelzen und eine schwerer lösliche Verbindung, die in schön bronceartigen Blättchen erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 177—178 ° liegt.

**Rauchende Salpetersäure auf das Urethan.**

Eine alcoholische Ditolylurethanlösung wurde mit rauchender Salpetersäure versetzt, wobei sich etwas rothe Dämpfe entwickelten, doch bei weitem weniger als bei den vorigen Producten. Es entsteht dabei eine harzige Masse, welche zuerst mit Wasser ausgewaschen und sodann aus

Alcohol umkrystallisirt wurde. Die Krystalle, welche man daraus erhält, ähneln denen des Einwirkungsproductes der Salpetersäure auf das Ditolyamin vollkommen, und lässt sich daher eine Spaltung des Urethans in ein Nitroproduct des Ditolyamins, in Kohlensäure und Alcohol mit Wahrscheinlichkeit annehmen.

#### **Schwefelsäure auf Ditolyamin.**

Merz und Weith <sup>1)</sup> geben an, dass Diphenylamin und concentrirte Schwefelsäure bei der Temperatur des Wasserbades noch kaum auf einander einwirken, während das Ditolyamin sich unter Erwärmung in kalter Schwefelsäure in bedeutender Menge zu lösen vermag. Die Lösung wird zuerst gelblich, dann grünlich und nimmt zuletzt eine mit bedeutender Fluorescenz verbundene Braunfärbung an. Die Lösung wurde nicht auf Sulfosäuren verarbeitet, doch steht es ausser Zweifel, dass sich solche gebildet haben. Schwefelsäure bewirkt in essigsaurer Lösung des Ditolyamins Gelbfärbung. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich kleine Kryställchen aus, welche sich als Ditolyamin ergaben.

#### **Salzsäure auf Ditolyamin.**

Der Zweck, Salzsäure auf Ditolyamin einwirken zu lassen war, um dadurch möglicher Weise zum salzsauren Ditolyamin zu gelangen. In concentrirte heisse Salzsäure wurde so lange Ditolyamin in höchst kleinen Parthien eingetragen, als solches sich noch zu lösen vermochte, wovon sie übrigens ausserordentlich wenig aufnahm. Beim Erkalten der Lösung schieden sich kleine Krystallnadelchen

---

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. VI, 1512 u. 13.

aus, welche auf einem Filter gesammelt und mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen wurden. Sowohl die so ausgewaschenen Krystalle, als auch solche, welche nur aus Alcohol ohne vorhergehendes Waschen umkrystallisirt wurden, ergaben sich als unverändertes Ditolylammin.

Andere Versuche, welche ich damit anstellte, dass ich die Basis mit concentrirter Salzsäure in Röhren einschmolz und verschiedenen Temperaturen aussetzte, ergaben die gleichen negativen Resultate.

Um noch auf andere Weise zum salzsauren Ditolylammin zu gelangen, versuchte ich die Einwirkung von trockener Chlorwasserstoffsäure auf eine Lösung von Ditolylammin. Zu diesem Zwecke leitete ich mehrere Stunden trockenes Chlorwasserstoffgas in eine Benzollösung von Ditolylammin. Die Lösung färbte sich dabei immer dunkler und dunkler, jedoch ohne einen Niederschlag zu geben, wie dieses Merz und Weith <sup>1)</sup> von der Einwirkung des gleichen Gases auf das Diphenylamin angeben. Auch beim Eindampfen der Flüssigkeit zur Syrupconsistenz erhielt ich nach längerem Stehen keine Krystalle, sondern erst auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser und Umrühren erstarrte das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche aus Aether und Alcohol umkrystallisirt sich wieder als Ditolylammin ergab. Durch diese Versuche ist die ausserordentlich schwach basische Natur des Ditolylammins festgestellt.

Salzsäure in essigsaurer Säure verhält sich analog der Schwefelsäure.

A. W. Hoffmann <sup>2)</sup> gibt vom Diphenylamin an, dass

---

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. VI, 1515.

<sup>2)</sup> Jahresber. 64. 428.

dasselbe mit Salzsäure übergossen und nun tropfenweise Salpetersäure zugesetzt werde, indigblaue Färbung zeige. Die gleiche Reaction auf mein Produkt angewandt, zeigte zuerst blaue, dann grüne und zuletzt rothe Färbung. Bei dieser Reaction wird das Ditolyamin zum grössten Theil gelöst.

Methylal und Aldehyd wirken in Essigsäurelösung der Basis nicht ein.

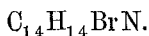
## V.

### Einwirkung der Halogene auf das Ditolyamin und Derivate.

#### Brom auf Ditolyamin.

Je nach Zusatz von reinem Brom oder einer alcoholischen Bromlösung zu einer Lösung von Ditolyamin, erhält man verschiedene Bromprodukte.

#### Monobromditolyamin

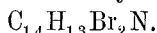


Versetzt man eine alcoholische Ditolyaminlösung mit einer gleichen Bromlösung, so fallen kleine Krystallnadelchen aus, welche sich je nach Zusatz von mehr oder weniger Brom als ein Gemenge eines Mono- und Dibromproduktes ergeben. Das Monobromditolyamin lässt sich durch die grössere Löslichkeit in Alcohol leicht von dem Dibromprodukt trennen und krystallisirt daraus in kleinen weissen Nadeln, welche bei 55° schmelzen.

- I. 0,224 Gramm Substanz gaben 0,1507 Gramm AgBr.  
 II. 0,242 » » » 0,1629 » AgBr.

Das Monobromditolylamin Verlangt: 28,98 % Br  
 Gefunden aus: I. II.  
 28,57 % 28,51 % Br.

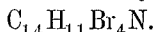
## Dibromditolylamin.



Diesen Körper erhält man wie oben angegeben, neben Monobromditolylamin und zeichnet sich nur durch seine Schwerlöslichkeit in Alcohol vor dem andern aus. Das Dibromditolylamin ist in Ligroin und Benzol leicht löslich, aus welchen Lösungsmitteln es immer in zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisirt, welche bei 63° schmelzen.

0,235 Gramm Substanz gaben 0,249 Gramm AgBr.  
 Für die Formel  $C_{14}H_{13}Br_2N$  Berechnet: Gefunden:  
 45,07 % Br 44,67 % Br.

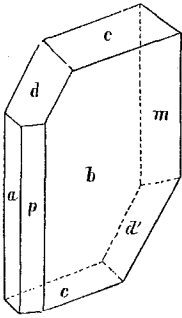
## Tetrabromditolylamin.



Eine alkoholische Lösung von Ditolylamin wurde so lange mit reinem Brom versetzt, als sich noch eine Fällung einstellte. Dabei erhielt ich ein dunkles schweres Oel, welches nach dem Abheben von Alcohol erstarrte. Das Produkt, mehrere Male aus Ligroin umkrystallisirt, liefert schöne, zum Theil ziemlich grosse Krystalle, welche bei 162° schmelzen. Die Verbindung ist in Alcohol und Aether beinahe nicht, in Ligroin und Benzol ziemlich gut löslich.

I. 0,203 Gr. der Bromverbindung gaben 0,2967 Gr. AgBr  
 II. 0,212 » » » » 0,311 » »  
 Für die Formel  $C_{14}H_{11}Br_4N$  Berechnet: Gefunden:  
 62,37 % Br. I. 61,87 % Br  
 II. 62,25 » »

Beistehende Skizze und krystallographische Angaben über das Tetrabromditolyamin verdanke ich der Güte des Herrn Dr. C. Hintze.



Das Tetrabromditolyamin bildet weisse durchsichtige Krystalle, welche dem triklinischen System angehören. Die Flächen sind zwar glänzend, aber äusserst uneben ausgebildet, so dass nur approximative Messungen vorgenommen wurden. Die beobachteten Flächen haben folgende Zeichen:

$$\begin{aligned} c &= oP &= (\infty a : \infty b : c) \\ b &= \alpha P \alpha &= (\alpha a : b : \infty c) \\ a &= \alpha P \alpha &= (a : \alpha b : \alpha c) \\ m &= \alpha P 4 &= (a : 4b' : \alpha c) \\ d &= + P \alpha &= (a' : \infty b : c) \end{aligned}$$

Gemessen wurde:

$$\begin{aligned} a : b &= 89^\circ 37' \\ b : p &= 121^\circ 0' \\ b : a &= 148^\circ 37' \\ b : c &= 92^\circ 0' \\ b : m &= 87^\circ 0' \\ c : d &= 139^\circ 36' \\ a : d &= 122^\circ 0' \end{aligned}$$

Obenstehende Skizze gibt ein Bild von der Ausbildung der Krystalle, die nach  $b$  tafelförmig sind.

Die optische Axenebene liegt fest normal zu  $b$ , nach vorn steiler geneigt als  $c$ ; Doppelbrechung und Dispersion sehr stark.

### Jod auf Ditolylamin.

Merkwürdigerweise wirkt Jodtinktur auf eine alkoholische Ditolylaminlösung gar nicht ein, während eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform darin sofort einen ziemlich voluminösen, aus kleinen Krystallnadelchen bestehenden Niederschlag gibt. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt und so lange mit Chloroform ausgewaschen bis dasselbe hell und klar ablief. Die Krystalle sind unlöslich in Alcohol, Aether, Wasser, Isobutylalcohol, Methylalcohol, Amylalcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowie in Kalilauge.

Verschiedene Jodbestimmungen, welche ich mit der bei 120° getrockneten Substanz nach der Carius'schen Methode vornahm, gaben mir jedes Mal abweichende Ergebnisse, welche weder auf irgend theoretische Zahlen eines Additions- noch Substitutionsproductes passten. Es scheint diese Verbindung sehr veränderlicher Natur zu sein.

### Brom auf Benzoyl-Ditolylamin.

Analog vorhergehende Bromverbindungen, hoffte ich durch Zusatz von reinem Brom oder einer Bromlösung zu einem alkoholischen Benzoyl-Ditolylaminlösung, sofort Krystalle irgend eines Bromproductes zu erhalten. Weder durch das eine noch andere Verfahren schieden sich Krystalle oder ein Oel aus, sondern erst nach dem Verdunsten des Alcohols erhielt ich ein röthliches Oel, welches nach einiger Zeit zu compacten krystallinischen Massen erstarrte. Diese aus Aether und Alcohol umkrystallisirt, geben eine zu kleinen weissen Krystallnadelchen vereinigte Bromverbindung, welche in Alcohol, Aether, Benzol und Ligroin sehr leicht löslich ist.

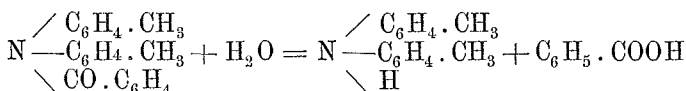


0,202 Gramm Substanz gaben 0,2717 Gramm AgBr, woraus sich 57,23 % Br ergaben und wovon das Pentabrombenzoylditolyamin  $C_{21}H_{11}Br_5NO$  57,47 % Br verlangt.

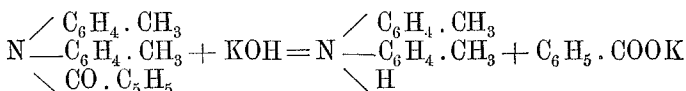
## VI.

**Spaltungsproducte der Ditolyaminderivate.****Einwirkung von Wasser und Kalilauge auf Benzoylditolyamin.**

Es war voraussuzusehen, dass sich die Spaltungen nach folgenden Gleichungen vollzogen:



oder:

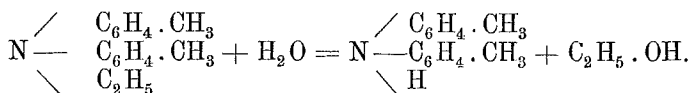


Zu diesen Versuchen wurden je 3 gr. Benzoylditolyamin mit dem mehrfachen Gewichte an Wasser oder Kalilauge in Kaliröhren eingeschmolzen und dieselben mehrere Stunden einer Temperatur von 200—250° ausgesetzt. Der Inhalt beider Röhren bestand in einer schwarzen schmierigen Masse, die zum Theil mit kleinen suspendirten Krystallen durchsetzt war. Die Massen wurden mit Wasser ausgekocht, wobei eine Parthie in Lösung ging, während eine Andere sich als dunkles Oel über dem Wasser abschied, welches nach dem Erkalten erstarrte. Die schwarze, krystallinische Masse wurde der Destillation unterworfen und ergab sich als Ditolyamin. Aus der wässrigen wie alkalischen Lösung wurde auf Zusatz von Säuren die Ben-

zoësäure in kleinen Krystallen ausgefällt, welche sich durch den Schmelzpunkt  $120^{\circ}$ , sowie durch Sublimation und verschiedene Reactionen als Benzoësäure herausstellten.

#### Einwirkung von Wasser auf Aethyl-Ditolyamin.

Aethylditolyamin wurde mit Wasser in Röhren eingeschmolzen und mehrere Stunden auf  $200^{\circ}$  gehalten. Der Röhreninhalt zeigte sich in zwei Schichten getheilt, wovon die obere ein mehr gelbes und dickes Aussehen als die untere hatte. Der Inhalt wurde, um das Wasser zurückzuerhalten, über Natrium fractionirt. In den ersten Antheilen fand sich Alcohol, und das bei  $360^{\circ}$  übergehende Oel ergab sich nach dem Erstarren und mehrmaligen Umkrystallisiren als Ditolyamin. Diese auffallende Spaltung lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung erklären:



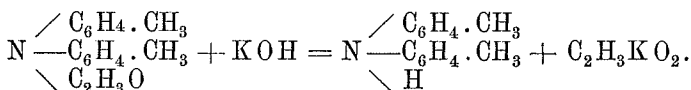
#### Einwirkung von Wasser und Kalilauge auf Acetyl-Ditolyamin.

Wasser gab mit diesem gleich wie in vorhergehenden Versuchen behandelt, ein schweres dickes Oel, welches über dem Wasser schwamm. Das Oel abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen, ergab mir als Fractionsprodukt das Ausgangsmaterial und scheint sonach die Spaltung mit Wasser nicht vor sich zu gehen.

Ein zweiter Versuch mit Kalilauge ausgeführt, ergab mir nach mehrstündigem Einwirken auf  $200\text{--}250^{\circ}$  den Röhreninhalt als ein Oel und eine weisse trübe Flüssig-

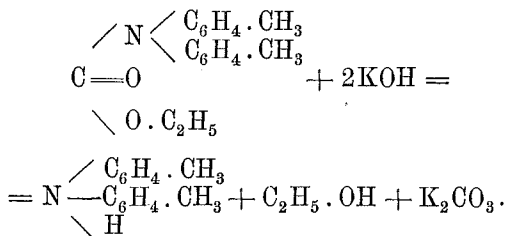
keit. Das Oel wurde abgehoben und über Natrium destillirt, dabei erhielt ich ein Product, welches sich nachher als Ditolyamin erwies. In der alkalischen Flüssigkeit konnte durch die bekannten Reactionen die Essigsäure deutlich nachgewiesen werden.

Der chemische Vorgang dieser Spaltung lässt sich folgender Weise ausdrücken :



#### Einwirkung von Wasser und Kalilauge auf das Ditolyurethan.

Wasser mit dem Urethan in Röhren eingeschmolzen und verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, wirkt merkwürdigerweise gar nicht auf dasselbe ein. Durch Kalilauge geschieht die Einwirkung ziemlich leicht, wobei man eine schmierige Masse erhält. Diese der fractionirten Destillation unterworfen, ergab in den niedern Destillationsproducten Alcohol und ein bei 360° destillirendes Oel, welches sich nachher als Ditolyamin ergab. Im Kölbchen blieb eine schwarze schwammige Masse zurück. Die Spaltung des Urethans muss folgendermassen vor sich gegangen sein :



### Versuche zur Darstellung eines vierfach substituirten Tolyharnstoffs.

A. W. Hofmann <sup>1)</sup> machte zuerst auf einen vierfach substituirten Harnstoff aufmerksam, welcher entstehen soll bei der Einwirkung von Cyansäure auf Tetraethylammoniumoxyd. Er erhielt dabei einen krystallinischen Körper, welchen er aber nicht näher untersuchte, sondern nur vermuthete, einen Tetraethylharnstoff vor sich zu haben.

Brünning <sup>2)</sup> ging, um denselben Harnstoff zu erhalten, von Tetraethylammoniumoxyd aus, welches er mit Jodaethyl und concentrirter Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit erhitzte. Nach Entfernung der entstehenden Jodwasserstoffsäure und nachdem die Flüssigkeit neutral gemacht, wurde dieselbe mit cyansaurem Kali versetzt, mit Alcohol ausgezogen und der Auszug im Exsiccator verdunsten gelassen, wobei er grosse Krystalle erhielt, welche er zuerst für Tetraethylharnstoff hielt, sich aber nachher als Tetraethylammoniumoxyd herausstellte.

Wurtz <sup>3)</sup> ging, anstatt wie Hofmann und Brünning von der Idee ausgingen auf Aminbasen cyansaures Kali einwirken zu lassen, von dem Gedanken aus, zusammengesetzte Amine anstatt auf Cyansäure direct auf die Aetherarten derselben einwirken zu lassen. So versuchte er einen 4fach substituirten Harnstoff dadurch zu erhalten, indem er Di- und Triethylamin auf Cyansäureaethylaether ein-

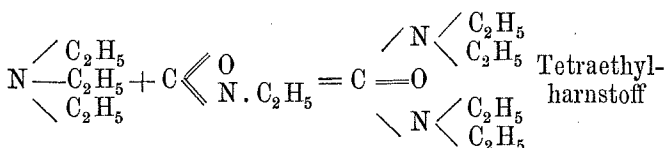
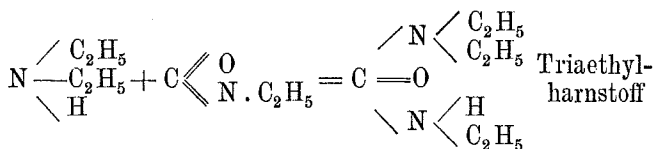
---

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXX, 51. 274.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXX, 57. 204.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXX, 51. 350.

wirken liess, wozu die Bedingungen folgendermassen gegeben sind:



Es tritt in der That hiebei Einwirkung ein, allein die sich bildenden Producte sind zerfliesslicher, flüchtiger und krystallisiren schwieriger, als die ein- und zweifach substituirtten Harnstoffe, so dass Wurtz es noch nicht als entschieden betrachtet ob Bildungen in dem Sinne zuletzt angeführter Formeln wirklich stattfinden. Er gibt später <sup>1)</sup> an, dass das Triaethylamin nicht auf Cyansäureaethylaether einwirke. Triaethylharnstoff aber wurde durch Einwirkung von Diaethylamin auf Cyansäureaethylaether erhalten. Er siedet bei 225°, bildet weiche Krystalle und zersetzt sich mit Kali in Aethyl, Diaethylamin und Kohlensäure. Versetzt man reines Diaethylamin tropfenweise mit Cyansäureaethylaether, so bildet sich direkt der Harnstoff. Derselbe ist löslich in Wasser, Alcohol und Aether und schmilzt bei 63° und destillirt bei 223°. Der Cyansäureaether bildet nur mit primären und secundären Aminen und nicht mit tertiären Aminen, Harnstoffe, ein Verhalten, das sich auch bei Diaminen wiederholt.

<sup>1)</sup> Jahresber. 62. 362.

A. Butlerow <sup>1)</sup> sucht den Grund, warum sich tertiäre Amine mit Cyansäure oder Cyansäureaether nicht zu Harnstoffen vereinigen, dadurch zu erklären, dass er annimmt, in einem primären und secundären Amin sei, wie im Ammoniak, der an Stickstoff gebundene Wasserstoff der Angriffspunkt für die Affinität des Stickstoffs oder Sauerstoffs. In einem tertiären Amin, welches keinen an Stickstoff gebundenen Wasserstoff mehr enthält, und in welchem die Affinitäten des Wasserstoffs auf den Kohlenstoff der Radicale übergegangen sind, ist für das Stickstoff- oder Sauerstoffatom die Ursache, den Kohlenstoff zu verlassen, da ihm statt des Wasserstoffs wieder Kohlenstoff geboten wird.

Es sind nun eine Reihe von Jahren verflossen, wo die Aufgabe zu 4fach substituirten Harnstoffen zu gelangen, nicht wieder aufgenommen wurde. Da ich es in vorliegender Arbeit mit einer secundären Aminbase zu thun hatte, stellte ich an Handen obiger Thatsachen verschiedene, wenn auch abweichende Versuche an, um zu einem 4fach substituirten Harnstoff zu gelangen.

Es ist zur Genüge bekannt, welch' schöne Resultate durch die Einwirkung von Kohlenoxychlorid, Schwefelkohlenstoff oder aber durch Einwirkung des Harnstoffs auf Aminbasen selbst, erzielt wurden. Die Synthesen über die 2fach phenylirten und tolylirten Harnstoffe sind zu bekannt um diese hier noch einmal vorzuführen. Da man in letzter Zeit obige Reagentien immer nur auf primäre Amine einwirken liess und so immer leicht zu den erwünschten Resultaten gelangte, wurde ich versucht die gleichen Reagen-

---

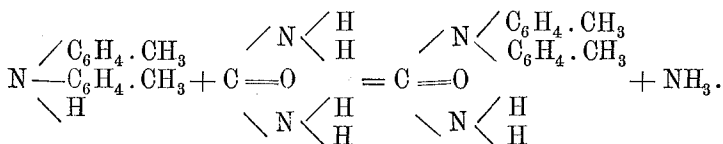
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 62. 484. Jahresber. 62. 361. Chem. Centralbl. 62. 846.

ten einmal auch auf secundäre Amine anzuwenden, um dadurch möglicherweise zu 4 fach substituirten Harnstoffen zu gelangen.

### Versuch zur Darstellung eines isomeren Ditolylharnstoffs.

Ditolylharnstoff erhält man nach den Versuchen E. Girard's sehr leicht durch Zusammenbringen von Toluidin mit normalem Harnstoff und Erhitzen des Gemisches auf 160—170° oder aber durch Einleiten von Kohlenoxychloridgas in eine Toluidinlösung.

Nicht unmöglich erschien es, durch Einwirkung von Harnstoff auf Ditolylamin nach folgender Gleichung eine isomere Verbindung zu erhalten.

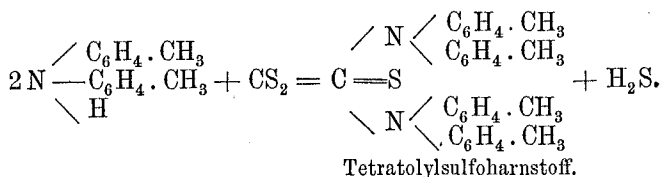


Erster Versuch: 3 Gr. Harnstoff wurden mit 9 Gr. Ditolylamin gut vermischt und das Gemenge in einem Kölbchen mit aufsteigendem Rohre in einem Paraffinbade mehrere Tage einer Temperatur von 130—150° ausgesetzt. Dabei entwickelte sich etwas Ammoniak und beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse. Diese wurde, um den nicht in Reaction getretenen Harnstoff zurückzuhalten mit Aether behandelt, vom ungelösten Harnstoff abfiltrirt und die aetherische Lösung verdunsten gelassen, wobei ich schöne, weisse, nadelförmige Krystalle erhielt, welche sich schon durch ihr Aussehen, als auch durch den Schmelzpunkt als Ditolylamin herausstellten.

Zweiter Versuch: Ein gleiches Gemisch wie Oben wurde in eine Röhre eingeschmolzen und 2 Tage einer Temperatur von 130—150° ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Inhalt der Röhre als graue, krystallinische Masse, welche wie vorhergehend behandelt, zu den gleichen Resultaten führte.

### Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ditolyamin.

Ebenso leicht wie man durch Einwirkung von Harnstoff und Kohlenoxychlorid auf primäre Amine zu Harnstoffen gelangt, erhält man geschwefelte Harnstoffe bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dieselben. Ich wurde nun versucht, durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf secundäre Amine möglicherweise zu 4fach substituirten Harnstoffen zu gelangen, und hoffte nach folgender Gleichung das gewünschte Product zu erhalten:



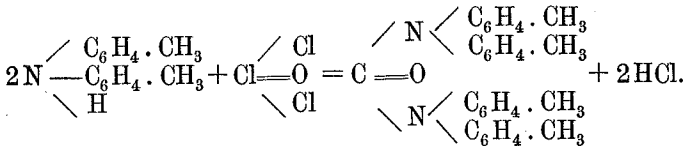
Entsprechende Molecule Ditolyamin und Schwefelkohlenstoff wurden in Röhren eingeschmolzen und verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Die Einwirkung erfolgte selbst nicht bei Temperaturen von 300—350°. Auch Merz und Weith<sup>1)</sup> geben an, dass die gleichen Reactionen mit ihrem analogen Diphenylamin vorgenommen, ihnen ebenso negative Resultate ergaben.

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. VI, 1512.



Von den gleichen negativen Erfolgen waren mannigfaltige Versuche, nach verschiedenen theoretischen Möglichkeiten.

#### Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Ditolyamin.



Glaubte nach beistehender Gleichung zum Tetratolylharnstoff zu gelangen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Ditolyamin, erhielt aber nicht das gewünschte Produkt.

### Die Periodicität der Hagelfälle und die Veränderlichkeit der mittleren Pegelhöhen.

Von **H. Fritz.**

In der Schweiz wie in Deutschland wurden, nach Berichten der Versicherungsgesellschaften gegen Hagelbeschädigung, in den letzten drei Jahren Gegenden vom Hagelschlage betroffen, welche früher zu den ungefährlichen zählten. Eine nähere Untersuchung der Hagelfälle führt in der That zu dem Resultate, dass die Häufigkeit des Hagels periodisch wechselt und dass die genannten Jahre der Periode grösserer Häufigkeit angehörten. Mindestens ist dieses der Fall für 25, über grosse Ländergebiete vertheilte Orte, für welche dem Verfasser augenblicklich grössere Beobachtungsreihen zur Verfügung stehen,