gleichen Schmelzpunkt (52°). Trotzdem könnte doch nur eine Isomerie vorliegen. Wir sind mit der Beantwortung dieser Frage beschäftigt.

XXIV.

Ueber einige Amide der Toluylreihe.

Von

Hugo Schiff.

(Compt. rend. t. 60, p. 913.)

1) Derivate des Toluidins. Die Einwirkung der Aldehyde auf Toluidin beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und vollendet sich leicht bei 100°. Man erhält eine Reihe von Verbindungen, welche den entsprechenden Derivaten des Anilins ähnlich sind.

Die Reinigung der harzigen Masse, welche bei Anwendung von Acetylaldehyd entsteht, liefert gelbe warzige Kry-

stalle von Diäthyliden-Ditolamin $N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ 2C_7H_7 \end{array} \right. = C_{18}H_{22}N_2$.

Diese Base schmilzt bei 60° und verbindet sich mit Säuren zu rothen harzigen Massen, welche in Alkohol löslich sind, durch überschüssiges Wasser aber zersetzt werden. Das Chlortür giebt mit Quecksilber, Gold- und Platinchlorid Niederschläge. Das gelbe Chloroplatinat hat die Formel :

Das ölige Product der Einwirkung von Benzoylaldehyd in Alkohol gelöst, giebt beim Verdampfen eine gelbe kristallinische Masse, die in kochendem Wasser schmilzt und

Ditoluiden-Ditolamin ist: $N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_7H_8 \\ C_7H_8 \\ 2C_7H_7 \end{array} \right. = C_{23}H_{26}N_2$. Diese

Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften, man kann sie aber durch eintägiges Erhitzen auf 160° in eine Base umwandeln. Beim Erkalten erhält man gelbe, bei 120—125° schmelzende Nadeln, welche sich mit Säuren und Metallchloriden verbinden.

Das Akrolein bildet mit dem Toluidin eine braune harzige

Es ist eine schwache Base; das Chloroplatinat hat die Formel $C_{20}H_{22}N_2, HCl, PtCl_2$.

Das Oenanthylderivat des Toluidins ist eine ölige Flüssigkeit ohne basische Eigenschaften.

2) Derivate des Toluylendiamins. Die bisherigen Versuche des Vf., welche sich auf das Ammoniak, Anilin, Amylamin und Toluidin beschränkten, d. h. auf eintypische Basen, haben gezeigt, dass die Einwirkung der Aldehyde immer auf 2 Aeq. der Basen erfolgt. Auch bei den zweitypischen Basen wird der typische Wasserstoff vollständig ersetzt, wenn man sie mit überschüssigem Aldehyd behandelt; aber wie vorauszusehen war, erfolgt die Einwirkung immer nur auf 1 Aeq. Base.

Das Toluylidenamin, welches der Vf. verwendete, stammte aus der Fabrik von Collin und Coblenz zu St. Denis, welche den übrigen Theil des Präparats an Hofmann für dessen Untersuchungen abgaben.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Base langsam von den Aldehyden angegriffen, leicht dagegen bei 100° .

Oenanthylaldehyd giebt das Diönanthyliden-Toluylendiamin $N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_7H_8 \\ C_7H_{14} \\ C_7H_{14} \end{array} \right. = C_{21}H_{34}N_2$, welches nach der Gleichung entsteht: $C_7H_{10}N_2 + 2C_7H_{14}O = C_{21}H_{34}N_2 + 2H_2O$.

Es bildet eine sehr schwere Flüssigkeit, welche in Alkohol wenig löslich, in Wasser unlöslich ist. Sie ist nicht basisch, färbt sich aber mit Säuren blutroth.

Bezeichnet man mit αC_7H_8 das Radical des Toluylglykols und mit βC_7H_8 das zweiatomige Residuum des Benzoylaldehyds, so ergibt sich folgende Reihe von isomeren Körpern:

Das zweite dieser intermediären Glieder, das Ditoluyden-Toluylendiamin, entsteht bei Einwirkung von Benzoëaldehyd auf Toluylendiamin. Es ist krystallinisch und ähnelt dem Hydrobenzamid, unterscheidet sich aber von demselben durch höheren Schmelzpunkt und grössere Beständigkeit. Dasselbe liefert Benzoëaldehyd und stickstoffhaltige Verbindungen der Toluyldreihe unter denselben Umständen, unter welchen Hydrobenzamid Ammoniak giebt. Basische Eigenschaften fehlen.

Bei eintägigem Erhitzen auf 150° wandelt sich das Amid in eine krystallinische Base um, die in allen Eigenschaften identisch mit Amarin ist.

Diese Synthese des Amarins giebt offenbar Aufschluss über die Constitution desselben und zeigt zugleich den Weg, auf welchem analoge Diamine mit 2 oder 3 verschiedenen zweiatomigen Radicalen erhalten werden können.

XXV.

Schwefelhaltige Derivate des Toluols.

Ganz auf andere Weise als Vogt (s. d. Journ. 84, 446) hat C. Märcker (Ann. der Chem. u. Pharm. 136, 75) ebenfalls aus dem Toluol zwei Schwefelverbindungen $C_{14}H_8S_2$ dargestellt, welche er mit dem Namen Benzylsulfhydrat und Metabenzylsulfhydrat belegt, Namen, welche Vogt seiner Verbindung $C_{12}H_6S_2$ gegeben hatte. Da die Sulfoverbindungen des Vfs. in nächster Beziehung zum Benzylalkohol stehen, so verdienen sie diese Namen mit grösserem Recht, als die Vogt's.

Benzylsulfhydrat $C_{14}H_8S_2$ erhält man durch Vermischen weingeistiger Lösung von Kaliumsulfhydrat oder Kaliumsulfocarbonat mit Chlor- oder Bromtoluol. Mit Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet ist es eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei $194-195^{\circ}$ C. unzersetzt siedet, 1,058 spec. Gew. bei 20° C. hat, unangenehm lauchartig riecht und die Augen zu Thränen reizt.

Mit Quecksilberoxyd erhitzt es sich heftig und giebt eine in langen seideglänzenden Nadeln aus Weingeist krystallisirende Verbindung $C_{14}H_8HgS_2$.