XIII.

Ueber die Constitution des Pseudotoluidins.

Von

W. Körner.

(Compt. rend. t. 69, p. 475.)

Der Vf., welcher früher durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Mononitrobromtoluol, welches aus krystallisiertem Bromtoluol dargestellt worden war, eine dem gewöhnlichen Toluidin isomere, mit dem von Rosenstiehl beschriebenen (dies. Journ. 106, 446) Pseudotoluidin wahrscheinlich identische Base erhalten hatte, unternahm die folgenden Versuche, um festzustellen, in welche der drei bekannten Reihen von isomeren zweifach substituirten Benzolderivaten das Pseudotoluidin gehöre.

Eine wässrige Lösung von salpetersaurem Pseudotoluidin, in welcher ein Ueberschuss dieses Salzes suspendirt war, wurde unter guter Abkühlung mit salpetriger Säure behandelt. Das Salz löste sich allmählich auf und verwandelte sich in ein neues salpetersaures Diazotoluol, ohne dass sich Stickstoff dabei entwickelte. Bei Zusatz eines Ueberschusses von abgekühlter verdünnter Schwefelsäure zu der erhaltenen Lösung wird das entsprechende Sulfat gebildet, welches durch absoluten Alkohol und Aether in langen, vollkommen weissen, abgeplatteten Nadeln gefällt wird. Wird diese Verbindung auf dem Wasserbade mit verdünnter Jodwasserstoffsäure behandelt, so entsteht eine neue Modification des einfach jodirten Toluols, welche der Orthoreihe angehört und nach dem Waschen mit Wasser und Kalilauge durch Destillation leicht rein erhalten wird als eine farblose Flüssigkeit, welche mit Salpetersäure ohne Verlust von Jod ein gut krystallisiertes Nitroderivat liefert. Durch ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird das Orthojodtoluol nur sehr langsam angegriffen und unter gleichzeitiger Bildung von etwas Bijod-Bikressyl in bei $172\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzende Orthojodbenzoësäure verwandelt, welche durch schmelzendes Kali in Oxybenzoësäure übergeführt wird. Letztere correspondirt

bekanntlich mit dem Hydrochinon und der gewöhnlichen Nitrobenzoëssäure und Amidobenzoëssäure.

Auf gleiche Weise zeigte der Vf. früher, dass das gewöhnliche Toluidin in die Reihe der Paraderivate gehöre, so dass man folgende Beziehungen hat:

	<i>Ortho-</i>	<i>Para-</i>	<i>Meta-</i>
$C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$	Pseudotoluidin	gewöhnliches Toluidin	Fehlt
$C_6H_4 \begin{Bmatrix} NO_2 \\ COOH \end{Bmatrix}$	Nitrobenzoëssäure	Nitrodracylsäure	Fehlt
$C_6H_4 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ COOH \end{Bmatrix}$	Amidobenzoëssäure	Amidodracylsäure	Anthranilsäure
$C_6H_4 \begin{Bmatrix} OH \\ COOH \end{Bmatrix}$	Oxybenzoëssäure	Paraoxybenzoëssäure	Salicylsäure
$C_6H_4 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$	Hydrochinon	Resorcin	Brenzcatechin
$C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ OH \end{Bmatrix}$	Kresol	Kresol des Theers	Fehlt
$C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ NO_2 \end{Bmatrix}$	Flüssiges Nitrotoluol	Festes Nitrotoluol	Fehlt.

Das eben erwähnte Orthokresol entsteht bei Einwirkung von Wasser auf das oben beschriebene schwefelsaure Orthodiazotoluol und ist identisch mit demjenigen, welches Vf. aus Orthobromphenol synthetisch dargestellt hat.

Vf. macht noch darauf aufmerksam, dass das bei der Einwirkung von Brom auf Toluol entstehende Product ausser Benzylbromid und dem krystallisirbaren Bromtoluol wenigstens noch ein, sehr wahrscheinlich aber sogar noch zwei isomere Bromtoluole enthalte. Behandelt man dieses Gemisch mit Salpetersäure, nachdem man es von Benzylbromid befreit hat, so erhält man ein flüssiges Gemenge von zwei Nitrobromtoluolen, welches bei der Reduction zwei gebromte Basen liefert, während das krystallisirte Bromtoluol unter denselben Umständen nur ein einziges, krystallisirtes Nitroproduct giebt, welches bei der Reduction in eine einzige gebromte Base übergeht, die krystallisirbar ist und bei 27° schmilzt.