Über die Darstellung eines neuen, sehr empfindlichen Indikators aus m-Toluidin;

von

J. Tröger und W. Hille.

(Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der
Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Gelegentlich unserer Versuche, die m-Toluolsulfinsäure, $C_7H_7SO_2H$, nach der bekannten Methode von Gattermann aus m-Toluidin zu bereiten, machten wir, als zur Diazotierung des Amidokörpers ein nicht allzu großer Säureüberschuß verwendet worden war, die auffallende Beobachtung, daß beim nachträglichen Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure in die saure Diazolösung sehr bald eine Rotfärbung und schließlich eine stark voluminöse Abscheidung eines roten Körpers eintrat. Anfangs glaubten wir natürlich, es handle sich bei diesem roten Körper um eine Diazoamidoverbindung, die aus Mangel an Säure aus dem Diazokörper durch Umsetzung mit unverändertem Amin hätte entstehen können. Diese Annahme fand sich jedoch nicht bestätigt, sondern es zeigte sich vielmehr, als die Versuche unter wechselnden Bedingungen wiederholt wurden, daß eine außerordentlich große Neigung zur Bildung dieses roten Körpers auch in einer Lösung vorhanden ist, die relativ viel überschüssige Mineralsäure (Salzsäure oder Schwefelsäure) aufweist und daß man nur dann mit Hilfe der bekannten Gattermannschen Methode zu der m-Toluolsulfinsäure gelangen kann, wenn man einen außerordentlich großen Säureüberschuß von vornherein in der zu diazotierenden Aminlösung zugegen sein läßt. Daß es unter solchen Umständen gelingt, die genannte Sulfinsäure, wenn auch in mäßiger Ausbeute zu bereiten, beweisen entsprechende Versuche, die in völlig abgeschlossener Form vorliegen und über die an späterer Stelle berichtet werden wird. Um nun zu dem oben erwähnten Körper zu gelangen, braucht man nur das m-Toluidin in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung

zu diazotieren und in die gut gekühlte Diazolösung schweflige Säure einzuleiten. Bereits nach kurzem Einleiten erfolgt dann eine Rotfärbung der Flüssigkeit, deren Intensität zunimmt, indem gleichzeitig ein blutroter Körper zur Abscheidung gelangt, dessen Menge sich beim fortgesetzten Einleiten so stark vermehrt, daß das ganze Gefäß schließlich mit einem dicken Brei dieses Körpers erfüllt ist. Die Bildung dieses roten Produktes erfolgt auch, wenn man eine kalte Diazolösung vom m-Toluidin mit wäßriger schwefliger Säure versetzt. Es treten dann ganz dieselben Erscheinungen auf, die von uns oben beschrieben sind. Wir glaubten anfangs, es handle sich bei dem roten Körper um ein sog. Sulfazid, das durch ein Nebenprodukt vielleicht gefärbt sein könnte, eine Annahme, die bei genauerer Prüfung sich jedoch nicht bestätigte. Bereits W. Königs¹⁾ beschreibt ein solches Sulfazid, $C_6H_5NH.NH.SO_2C_6H_5$, das er erhielt, als er eine Lösung von Diazobenzolchlorid oder -sulfat mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure versetzte. Es blieb hierbei die Flüssigkeit erst vollkommen klar und farblos, dann trat Rotfärbung ein und nach einigem Stehen in der Kälte begann die Abscheidung von voluminösen Flocken. Dieses Produkt ist jedoch nur oberflächlich gefärbt und läßt sich aus dem Chloroformauszuge durch Petroläther in Form farbloser Blättchen isolieren. Wir haben diesen Versuch von Königs wiederholt und konnten dessen Angaben bezüglich der Bildung dieses Körpers bestätigen. Über solche Sulfazide sowie über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazosalze in saurer Lösung liegen noch weitere Arbeiten von anderen Forschern vor. Es seien von diesen nur erwähnt diejenigen von H. Limpricht²⁾, Wiesinger³⁾ und Escales⁴⁾, sowie eine auf die Sulfazidkonstitution bezügliche Arbeit von E. Fischer.⁵⁾ Wir sahen sehr bald ein, daß es mit der Bildung dieses roten Farbstoffes eine eigene Bewandnis haben müsse und daß es vermutlich gerade das von uns als Ausgangsmaterial angewandte m-Toluidin ist, welches ein von den sonstigen bisher in dieser Richtung untersuchten aromatischen Aminen abweichendes Ver-

¹⁾ Ber. 10, 1537.

²⁾ Das. 20, 1238.

³⁾ Ber. 10, 1715.

⁴⁾ Das. 18, 893.

⁵⁾ Ann. Chem. 190, 12.

halten zeigt. Der Eine von uns hat wiederholt die bekannte Gattermannsche Sulfinssäuresynthese, die doch im Grunde auf das von uns angewandte Darstellungsverfahren des roten Farbstoffes hinausführt, angewandt, ohne eine derartige Beobachtung gemacht zu haben und auch Gattermann selbst scheint auf eine ähnliche Beobachtung nicht gestoßen zu sein. Allerdings pflegt Gattermann bei der Diazotierung des Amins mit einem recht beträchtlichen Säureüberschuß zu arbeiten und durch einen solchen läßt sich allerdings, wie wir in einer anderen größeren Arbeit zeigen werden, auch die Bildung der m-Toluolsulfinssäure, wenn auch nur in schlechter Aubeute, ermöglichen.

Der gewöhnliche Weg, den wir nun zur Bereitung des roten Körpers einschlugen, bestand darin, daß wir m-Toluidin in der üblichen Weise in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotierten und in diese Diazolösung, die keinen allzu großen Säureüberschuß enthalten durfte, unter Kühlung mit Eis schweflige Säure in Gasform einleiteten. Das Ganze blieb dann 1—2 Stunden lang unter Kühlung stehen und wurde nach dieser Zeit der blutrote voluminöse Niederschlag abfiltriert. Dieses Filtrieren und Auswaschen des erwähnten roten Niederschlages bereitet viele Schwierigkeiten, da sehr bald die Filterporen sich verstopfen, es läßt sich daher das Reaktionsprodukt nur schwierig von der Mutterlauge trennen. Am besten sammelt man, wenn es sich um große Mengen des Körpers handelt, denselben auf mehreren Filtern, wäscht gut aus und bringt die stark wasserhaltige rote amorphe voluminöse Masse auf Tonplatten. Durch längeres Liegen an der Luft, Zerdrücken der Stücke und schließliches Aufbewahren der lufttrockenen fein zerriebenen Substanz im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure gelangt man so zu einem blutroten Körper, der jedoch meist nicht ganz analysenrein zu sein pflegt. Es enthält dieser Körper zuweilen geringe Mengen weißer Kristalle, von denen man ihn durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vor dem Trocknen befreien kann. Auch phenolartige Stoffe können den Körper verunreinigen, vor allem aber mechanisch festgehaltenes Wasser, das man nur durch gründliches Trocknen, nicht aber durch Erhitzen im Luftbade beseitigen kann, da der rote Körper oft

schon gegen 100° eine Zersetzung erfährt. Diese Schwierigkeiten, die wir anfangs bei der Reingewinnung des roten Körpers zu überwinden hatten, sowie die schwankenden Analysenwerte des zuweilen schwer verbrennlichen Körpers haben uns lange irre geführt und uns den Einblick in die Konstitution des Körpers erschwert. So fanden wir anfangs meist den Kohlenstoffgehalt zu 46% — 47% , während der Kohlenstoffgehalt $52,5\%$ betragen soll. Daß es aber trotz alledem möglich ist, nach dem obigen Verfahren direkt zu einem reinen Körper zu gelangen, wenn man wiederholt das Reaktionsprodukt mit Wasser auskocht und dann in der besprochenen Weise trocknet, mögen die nachstehend verzeichneten Analysen, die mit Produkten verschiedener Herkunft ausgeführt sind, beweisen. Es mag an dieser Stelle auf die Anführung all der vergeblichen Versuche verzichtet sein, die wir anfangs zur Reinigung benutzten, und hier nur die glatteste und einfachste Methode angeführt sein, die es uns ermöglichte, den roten Körper in gut kristallisierter Form zu erhalten. In dem genannten Körper liegt nämlich eine Sulfonsäure vor, die als starke Säure leicht mit Basen unter Bildung von Salzen reagiert. Von allen Salzen eignet sich am besten zur Reinigung das Kaliumsalz, das wir anfangs mit Pottasche, später aber durch Umsetzung mit Kaliumacetat bereiteten. Übergießt man den roten, durch Auskochen mit Wasser gereinigten Körper mit einer konzentrierten warmen wäßrigen Lösung von essigsaurem Kalium und vollendet eventuell durch ganz gelindes Erwärmen die Umsetzung, so ist die rote Farbe des Körpers verschwunden und das dunkelgelbe Kaliumsalz ist entstanden, das in Wasser relativ schwer löslich ist und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wird. War der rote Körper nicht ganz frei von phenolartigen Beimengungen, so bleiben diese beim Filtrieren der Kalisalzlösung als geringe harzige Bestandteile auf dem Filter zurück. Wollte man nunmehr durch Ansäuern der Kaliumsalzlösung mit Mineralsäure die freie Sulfonsäure zur Abscheidung bringen, so hätte man dieselben oben geschilderten Schwierigkeiten wieder zu überwinden, da in diesem Falle die Sulfonsäure wieder voluminös ausfallen würde. Läßt man jedoch das Kaliumsalz erst auskristallisieren, filtriert es ab, trocknet es an der Luft und trägt es dann in

verdünnte Salzsäure ein, so erhält man sofort die freie Sulfonsäure in gut kristallisierter Form, die sich ohne jede Schwierigkeit filtrieren und bis zum Verschwinden der Salzsäure auswaschen läßt. Die Umwandlung des in federförmig verzweigten Nadeln kristallisierenden Kaliumsalzes in die in rubinroten prismatischen Nadeln kristallisierende Sulfonsäure läßt sich schön unter dem Mikroskope erkennen, wenn man eine Spur des Salzes mit einem Tropfen Salzsäure in Berührung bringt. Die in obiger Weise kristallinisch gewonnene Sulfonsäure zeigt allerdings jetzt eine dunkelrotviolette, zuweilen sogar etwas grünliche Farbe, eine Erscheinung, die an die bekannten Fuchsinkristalle erinnert. Daß aber trotz dieser Oberflächenfärbung der Kristalle der ursprüngliche Körper vorliegt, ergibt sich daraus, daß beim Verreiben solcher Kristalle die blutrote Farbe wieder erscheint und daß nach dem Auflösen des kristallinischen Körpers in Alkali beim nachherigen Ansäuern die Abscheidung des blutroten Körpers, allerdings in amorpher Form, wieder eintritt. In den Alkalisalzen der erwähnten Sulfonsäure liegt nun ein höchst empfindlicher Indikator vor, der in seinen Eigenschaften und auch wohl in der Färbung der freien Sulfonsäure dem bekannten Helianthin, $C_{60}H_{48}(SO_3H)N_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, gleicht, was Empfindlichkeit anbelangt, dieses aber noch übertrifft.

Nachstehend mögen Analysen des roten Körpers von verschiedener Darstellung in amorpher und kristallisierter Form Platz finden.

I. 0,1884 g Substanz des durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gaben 0,3653 g CO_2 , entsprechend 0,09963 g C = 52,88 % C und 0,0848 g H_2O , entspr. 0,00942 g H = 5,01 % H.

II. 0,1737 g Substanz, von anderer Darstellungsweise, analog gereinigt, gaben 0,3390 g CO_2 , entsprechend 0,09245 g C = 53,23 % C und 0,0790 g H_2O , entspr. 0,00877 g H = 5,05 % H.

III. 0,1861 g Substanz (dieselbe wie bei II.) gaben 0,3632 g CO_2 , entspr. 0,09905 g C = 53,23 % C und 0,0890 g H_2O , entspr. 0,0099 g H = 5,31 % H.

IV. 0,1218 g Substanz, in kristallisiertem Zustande, aus dem kristallinischen Kaliumsalze bereitet, gaben 0,2325 g CO_2 , entsprechend 0,06341 g C = 52,06 % und 0,0585 g H_2O , entsprechend 0,0065 g H = 5,34 % H.

302 Träger u. Hille: Darst. ein. neuen, empfindl. Indikators.

V. 0,1139 g der kristallinen Substanz (dieselbe wie bei IV.) gaben 0,2173 g CO₂, entspr. 0,05926 g C = 52,03 % C und 0,0518 g H₂O, entspr. 0,00575 g H = 5,05 % H.

VI. 0,1238 g Substanz (kristallisiert, von anderer Darstellung) gaben 0,2393 g CO₂, entsprechend 0,065264 g C = 52,72 % C und 0,0586 g H₂O, entspr. 0,0065 g H = 5,23 % H.

VII. 0,0793 g Substanz gaben 12,2 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 750 mm Druck = 17,15 % N.

VIII. 0,0822 g Substanz gaben 12,8 ccm Stickstoff bei 24° und 746 mm = 17,13 % N.

IX. 0,0687 g Substanz gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 21° und 749 mm = 17,14 % N.

X. 0,2047 g Substanz gaben nach Carius 0,1636 g BaSO₄, entspr. 0,0225 g S = 10,99 % S.

XI. 0,1881 g Substanz gaben 0,1420 g BaSO₄ = 0,0195 g S = 10,37 % S.

XII. 0,2202 g Substanz gaben 0,1586 g BaSO₄, entspr. 0,0218 g S = 9,90 % S.

Die in VII., VIII. und IX. angeführten Stickstoffbestimmungen wurden sowohl mit dem gereinigten Rohprodukte als auch mit der kristallisierten Substanz ausgeführt. Bei den Schwefelbestimmungen wurde nur das gereinigte Rohprodukt verwendet.

Die Analysen liefern, wenn man in einzelnen Fällen von kleinen Schwankungen absieht, stimmende Werte zu der unitären Formel C₁₄H₁₆N₄SO₂.

Berechnet auf die Formel C₁₄H₁₆N₄SO₂:

C ₁₄	= 168 =	52,5 %
H ₁₆	= 16 =	5,00 „
N ₄	= 56 =	17,50 „
S	= 32 =	10,0 „
O ₂	= 48 =	15,0 „
	320	100,0 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C	52,88	53,23	53,23	52,06	52,03	52,72	—	—	—	—	—	—
H	5,01	5,05	5,31	5,34	5,05	5,23	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	17,15	17,13	17,14	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,99	10,37	9,90
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Der Körper hat saure Eigenschaften, es lag deshalb die Vermutung nahe, daß derselbe eine Sulfonsäuregruppe enthielt. Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Körper mit ca. 25 prozent. Salzsäure im geschlossenen Rohr mehrere Stunden

lang bis auf ca. 150° erhitzt und in dem filtrierten Rohrinhalt die Menge der abgespaltenen Schwefelsäure quantitativ ermittelt.

0,5984 g gereinigter, aber nicht kristallinischer Substanz gaben nach dem Erhitzen im Rohr mit HCl auf 150° und nachherigen Fällen der H_2SO_4 in der filtrierten Flüssigkeit mit Chlorbaryum 0,3863 g BaSO_4 , entsprechend 0,1343 g $(\text{HSO}_3) = 22,44\%$ HSO_3 .

Berechnet für die Formel	Gefunden:
$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4(\text{SO}_3\text{H})$:	
$\text{SO}_3\text{H} = 22,50$	22,44 %.

Der Körper ist also eine Sulfonsäure. Diesen stark sauren Charakter äußert er gegen Alkalikarbonate. Man braucht ihn nur mit Alkalikarbonat zu übergießen, sofort verschwindet die blutrote Farbe und an Stelle des roten wasserunlöslichen Körpers ist ein gelbes, wasserlösliches Produkt, ein Alkalisalz entstanden. Mit Ammoniak und Natronlauge reagiert die Sulfonsäure gleichfalls sofort unter Salzbildung. Am besten eignet sich zur Reingewinnung das Kaliumsalz, das man entweder mit Pottasche oder besser mit Kaliumacetat bereitet. Letztere Darstellungsweise ist sehr zu empfehlen, da Essigsäure ohne Einfluß auf das entstehende Kaliumsalz ist. In diesen Alkalisalzen liegt nun ein ganz ausgezeichneter Indikator vor, der gegen Kohlensäure, Essigsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. unempfindlich ist und andererseits so empfindlich ist, daß man im Leitungswasser die Alkalikarbonate leicht erkennt. Der Indikator ist innerhalb gewisser Grenzen um so empfindlicher, je verdünnter die wäßrige Lösung des Alkalisalzes ist, da die auf Mineralsäurezusatz entstehende karminrote Färbung außerordentlich intensiv ist. Diese schöne rote Färbung rührt von der freigemachten Sulfonsäure her, die sehr schwer in Wasser löslich ist und natürlich, falls die Indikatormenge zu groß ist, nicht bloß die Flüssigkeit rot färbt, sondern sich sogar ausscheidet. Wählt man die Menge des Indikators so, daß die Flüssigkeit eine ganz hellgelbe Chromfarbe (analog einer mit neutralem Kaliumchromat versetzten Lösung) aufweist, so bewirkt die geringste Spur freier Mineralsäure karminrote Färbung. Läßt man zu einer solchen rotgefärbten Flüssigkeit, die eben nur einen sehr geringen Säureüberschuß enthält, Leitungswasser fließen, so schlägt die rote Farbe wieder in

Hellgelb um und läßt sich durch Säurezusatz wieder hervorrufen. Auf diese Weise wird es möglich, die geringsten Spuren irgend einer Mineralsäure zu erkennen und hat auch hier der Zufall uns auf dieses außerordentliche Tinktionsvermögen dieses Körpers und seine Verwendung als Indikator geführt. Wie aus obigem hervorgeht, eignet sich der Indikator vorzüglich zur Bestimmung von Alkalikarbonaten sowie zu einfachen acidimetrischen und alkalimetrischen Bestimmungen. Zum Titrieren von Essigsäure ist er selbstredend nicht brauchbar; da alle schwachen Säuren aus den Alkalisalzen die Sulfonsäure nicht frei machen. Als Farbstoff glaubten wir dem roten Körper keine Bedeutung beimessen zu dürfen, da m-Toluidin für die Technik als Ausgangsmaterial zu kostspielig ist, zweitens aber der rote Körper infolge der Veränderung durch Alkali und Alkalikarbonat nicht waschecht sein würde. Mit Pottasche und Alkalisulfid haben wir bereits Titrierungen ausgeführt, dergleichen haben wir ihn zu Titrationen bei Alkaloidbestimmungen benutzt. Über die Verwendbarkeit des Indikators soll jedoch erst später Ausführlicheres mitgeteilt werden, da es sich in dieser Mitteilung nur um die Bildung und eventuelle Konstitution des roten Körpers handelt. Will man aus der Sulfonsäure den Indikator bereiten, braucht man den roten amorphen Körper nur mit kohlen-saurem Natrium zu übergießen und das gebildete Natriumsalz abzusaugen und zu trocknen. Das Natriumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich und läßt sich nur schwierig umkristallisieren, das Kaliumsalz hingegen ist schwerer löslich und leicht durch Kristallisation zu reinigen. Nachstehend mögen die einzelnen Salze, die wir bisher aus der Sulfonsäure dargestellt haben und von denen die Alkalisalze sich besonders als Indikator eignen, angeführt sein.

Kaliumsalz, $C_{14}H_{15}N_4(SO_3K) + 1 H_2O$. Dasselbe erhält man aus der Sulfonsäure und Pottasche bez. Kaliumacetat. Es bildet einen in gelben, meist federartig verzweigten Nadeln kristallisierenden Körper, der mit 1 Mol. Wasser kristallisiert.

I. 0,1689 g Substanz verloren beim längeren Erhitzen über 100° an Wasser 0,0069 g, entsprechend 4,1 % H_2O .

II. 0,2016 g Substanz gaben 0,0452 g K_2SO_4 , entspr. 0,02026 g K = 10,05 % K.

III. 0,4213 g Substanz gaben 0,0948 g K_2SO_4 , entspr. 0,0425 g K = 10,09 % K.

IV. 0,1777 g Substanz gaben 0,0404 g K_2SO_4 , entspr. 0,01811 g K = 10,19 % K.

Berechnet auf die Formel

$$H_2O = 4,78$$

$$K = 10,04$$

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.
----	-----	------	-----

4,1

—

10,05

10,09

10,19 %.

Natriumsalz, $C_{14}H_{15}N_4(SO_3Na)$. Dasselbe erhält man, wenn man die Sulfonsäure mit kohlen-saurem Natrium übergießt. Das Umkristallisieren aus Wasser gab meist keine schönen Kristalle. Das Natriumsalz ist gleichfalls gelb gefärbt und viel leichter löslich in Wasser als das Kaliumsalz. Häufig begann das Natriumsalz aus wäßriger konzentrierter Lösung sich anfangs in guten Kristallen (Nadeln) abzuscheiden, doch führte längeres Stehen meist zu gallertigen Abscheidungen. Daß aber auch hier ein Natriumsalz vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,2054 g Substanz gaben 0,0455 g Na_2SO_4 , entspr. 0,0147 g Na = 7,15 % Na.

II. 0,1934 g Substanz gaben 0,0386 g Na_2SO_4 , entspr. 0,0125 g Na = 6,46 % Na.

Berechnet auf die Formel

$$Na = 6,72$$

Gefunden:

I.	II.
----	-----

7,15

6,46 %.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{15}N_4SO_3)_2Ba$. Dasselbe kann durch Fällen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum gewonnen werden, desgleichen auch aus der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes. Aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, erhält man es in dunkelgelben kleinen Kristallen.

I. 0,1319 g Substanz gaben 0,0391 g $BaSO_4$, entspr. 0,023 g Ba = 17,37 % Ba.

II. 0,1089 g Substanz gaben 0,0323 g $BaSO_4$, entspr. 0,0189 g Ba = 17,35 % Ba.

III. 0,1405 g Substanz gaben 0,0406 g $BaSO_4$, entspr. 0,0239 g Ba = 17,01 % Ba.

IV. 0,2062 g Substanz gaben 0,0630 g $BaSO_4$, entspr. 0,03704 g Ba = 17,96 % Ba.

Berechnet auf die Formel

$$Ba = 17,68$$

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.
----	-----	------	-----

17,37

17,35

17,01

17,96 %.

Ammoniumsalz, $C_{14}H_{15}N_4(SO_3NH_4)$. Übergießt man die Sulfonsäure mit 10prozent. oder auch mit schwächerem

Ammoniak, so verschwindet sofort die charakteristische rote Farbe der Sulfonsäure und man gelangt zu dem gelb gefärbten Ammoniumsalz, das aus heißem Wasser umkristallisiert, schöne gelbe Blättchen liefert, die in ihrem Äußeren dem Natriumsalze des Helianthins gleichen.

I. 0,1714 g Substanz gaben 0,3166 g CO_2 , entspr. 0,08634 g C = 50,38 % C und 0,0742 g H_2O , entspr. 0,00824 g H = 4,81 % H.

II. 0,0793 g Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 744 mm Druck = 20,75 % N.

Berechnet auf die Formel

C = 49,85

H = 4,8

N = 22,77

Gefunden:

I. II.

50,38

—

4,81

—

— 22,75 %.

Aus den angeführten Salzen ergibt sich für das Molekulargewicht des roten Körpers die Zahl 320, womit die oben angeführten Analysen des roten Körpers im Einklang stehen. Daß der Körper eine Sulfonsäuregruppe enthält, geht aus den angeführten analytischen Belegen gleichfalls hervor. Es bleibt somit nur übrig, sich ein Bild über die Gruppierung der Stickstoffatome zu machen. Die große Verwandtschaft mit dem Helianthin hat uns vorläufig veranlaßt, in dem roten Körper die Formel

anzunehmen.

Einen endgültigen Beweis hoffen wir für diese Konstitutionsformel in Bälde zu erbringen, doch sprechen alle bisherigen Versuche, die wir in dieser Richtung ausgeführt haben, für eine derartige Konstitutionsformel. Die Frage, ob es sich, was allerdings ohne Zweifel ist, in dem roten Körper um einen Azofarbstoff und zwar um eine Diamidoazotoluolsulfonsäure handelt, ließe sich durch Spaltungsversuche beantworten. Durch starke Reduktionsmittel müßte im Azostickstoffrest eine Spaltung eintreten, die einerseits zu $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$, andererseits zu Triamidotoluol $\text{NH}_2\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)_2$ führen müßte. Zu diesem Zwecke haben wir den roten Farbstoff mit essigsaurem Natrium in das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz der Sulfonsäure verwandelt und die Lösung desselben nach und nach zu einer erwärmten stark salzsauren konzentrierten Zinnchlorür-

lösung zufließen lassen. Sobald die Natriumsalzlösung zur salzsaurer Zinnchlorürlösung tropft, bildet sich vorübergehend der rote Körper, der aber sofort durch das Reduktionsmittel entfärbt und gelöst wird. Man erhält so schließlich eine wasserklare Lösung, die, wenn obige Spaltung eingetreten ist, die Spaltungsprodukte enthalten muß. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mittels H_2S entzint und dann eingeeengt. Beim Einengen machte sich eine Dunkelfärbung der Lösung bemerkbar, wie man sie meist bei Amidokörpern mit mehreren Amidogruppen beobachtet. Durch Alkali konnte ein wasserunlöslicher Körper nicht abgeschieden werden, was mit der leichten Löslichkeit der vermuteten Amidokörper im Einklang steht. Wir versuchten schließlich, durch Einleiten von Salzsäuregas in die sehr konzentrierte salzsaurer Lösung zu einem salzsaurer Salze zu gelangen, erhielten auch ein solches, mußten jedoch vorläufig von einer Analyse absehen, da die Menge des Salzes uns nicht ausreichend schien. Wir werden daher, sobald es unsere Zeit gestattet, diesen Versuch wiederholen. Ferner wollen wir mit großen Mengen des roten Körpers die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe ausführen, um auf diese Weise direkt zum Diamidoazotoluol zu gelangen. Die weitere Frage, die wir, wenn ein exakter Beweis für die Diamidoverbindung erbracht ist, zu beantworten hätten, wäre dann die Stellung dieser beiden Amidogruppen in dem gekuppelten Toluolrest. Wir haben auch diese Frage schon experimentell zu prüfen versucht, konnten jedoch aus unserem bisher ausgeführten Versuche noch keinen positiven Schluß ziehen. Als wir m-Toluidin diazotierten und das entstehende Diazosalz mit Toluylendiamin $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ kuppelten, erhielten wir einen hellbraunroten Azokörper, der aus Essigätherlösung auf Petrolätherzusatz in Form kleiner dunkelkirschroter bis braunroter Kristalle isoliert wurde. Das Toluylendiamin stammte von Kahlbaum und scheint nach seinem Schmelzpt. (ca. 98°) ein 1,2,4,p-Toluylendiamin zu sein. Die Umsetzung war gemäß der Gleichung

$$(\text{m})\text{-C}_7\text{H}_7\text{N}\equiv\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2 = (\text{m})\text{-C}_7\text{H}_7\text{N}\equiv\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)_2 + \text{HCl}$$

erfolgt, hatte aber zu einem Produkte von anderer, wenn auch ähnlicher Färbung geführt. Es war anzunehmen, daß durch die fehlende Sulfonsäuregruppe der Farbstoff in seiner Färbung keine wesentliche Änderung erfahren dürfte. Daß in dem so

bereiteten Azokörper wirklich ein Diamidoazotoluol und zwar vermutlich von der Formel $(m)\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 1,2,4 vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,1376 g Substanz gaben 0,3521 g CO_2 , entspr. 0,09603 g C = 69,79 % C und 0,0797 g H_2O , entspr. 0,00885 g H = 6,43 % H.

II. 0,0667 g Substanz gaben 14 cem N bei 23° und 757 mm Druck = 23,56 % N.

Berechnet für die Formel	Gefunden:	
$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$:	I.	II.
$\text{C}_{14} = 168 = 70,00$	69,79	—
$\text{H}_{16} = 16 = 6,66$	6,43	—
$\text{N}_4 = 56 = 23,33$	—	23,56 %.
240 99,99.		

Wir werden noch versuchen, dieses Diamidoazotoluol zu sulfurieren, um zu sehen, ob auch eine Sulfonsäure dieses Azokörpers sich als Indikator erweist.

Wenn wir nun unsere oben gemachten Angaben vorläufig als einigermaßen sicher bewiesen annehmen, so ist die Entstehung eines solchen Azokörpers entschieden auf einen ziemlich verwickelten Prozeß zurückzuführen. Unsere Vermutungen hinsichtlich der Bildung des roten Körpers sind die folgenden. *m*-Toluidin wird diazotiert, ein Teil des Diazosalzes wird durch schweflige Säure reduziert und erfährt hierbei eine Umlagerung zu einem Toluylendiamin, über dessen Substituentenstellung wir vorderhand noch im Unklaren sind. Das Diamin kuppelt sich mit dem Diazokörper und liefert jetzt ein Diamidoazotoluol, das dann weiter durch Einwirkung der schwefligen Säure in eine Sulfonsäure verwandelt wird. Diese unsere Annahme hoffen wir durch weitere Versuche noch bestätigen zu können und bitten wir die verehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet auf einige Zeit zu überlassen. Möglicherweise dürfte es ja auch mit anderen Amidokörpern gelingen, zu solchen gefärbten Produkten in der oben geschilderten Weise zu gelangen, da ja die Versuche von W. Königs und auch unsere eigenen Versuche die Entstehung roter Produkte bei einer analogen Behandlung des Anilins erkennen lassen. In diesem speziellen Falle treten allerdings die gefärbten Stoffe als Nebenprodukt und das Sulfazid als Hauptprodukt auf, doch wäre es nicht ausgeschlossen,

daß andere Amidokörper, die einen zweiten Substituenten in m-Stellung enthalten, z. B. m-C₆H₄(Cl)NH₂ usw., vielleicht sich dem m-Toluidin analog verhalten und auf solche Amidoderivate würden sich dann unsere Versuche nur erstrecken.

Im übrigen sei noch bemerkt, daß die freie Sulfonsäure das Erhitzen auf 100° nicht verträgt, sondern in einen dunklen Körper mit grünem Oberflächenschimmer übergeht, aus dessen Analysenwerten wir vorläufig keine weiteren Schlüsse ziehen möchten. Beim Erhitzen des roten Körpers tritt Geruch nach SO₂ auf, die auch durch ein Jodsäurestärkepapier nachgewiesen werden konnte.

Über das Allyl- α -m-xylylsulfon;

von

J. Tröger und W. Hille.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit Chr. Budde das Allyl-m-xylylsulfon beschrieben, das durch Einwirkung von 1,3,4-m-xyloisulfonsäurem Natrium und Allylbromid bzw. Allyljodid erhalten worden war. Bei diesen Versuchen, die in alkoholischer Lösung unter gewöhnlichem und erhöhtem Druck bei kürzerer oder längerer Einwirkungsdauer ausgeführt wurden, ergaben sich teils ölige, teils kristallinische Reaktionsprodukte, zuweilen sogar Gemische beider. Da beide in ihrem Äußeren so verschiedenen Produkte bei der Analyse sich als Allylxylylsulfone erwiesen und das ölige Produkt weder durch monatelanges Stehen noch durch Einimpfen eines Kristalles des festen Produktes kristallinisch erhalten werden konnte, so hätte man wohl bei diesen beiden physikalisch so verschiedenen Körpern an zwei isomere Modifikationen glauben können, wenn es hierfür eine passende Erklärung gegeben

¹⁾ Dies. Journ. [2] 66, 151.