Mitteilung aus der technologischen Abteilung des
Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.IX. Über die Kondensation von Alkyl-o-toluidinen mit
Phosgen;

von

B. Rassow und Otto Reuter.¹⁾

Für die Herstellung hochalkylierter Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe, über die wir kürzlich berichtet haben, bedurften wir des bisher noch nicht beschriebenen Tetramethyldiaminodi-o-tolylmethans. Die Möglichkeit, daß diese Verbindung aus Dimethyl-o-toluidin nach der Michler'schen Reaktion mittels Phosgen erhalten werden könnte, war von vorneherein recht gering. Ist uns doch u. a. durch die Arbeiten von A. Weinberg²⁾, H. Alexander³⁾ und P. Friedländer⁴⁾ bekannt, daß das p-Wasserstoffatom im Dimethyl-o-toluidin gegen substituierende Agenzien äußerst indifferent ist. Es ist z. B. weder gelungen, daraus eine p-Nitroso-, noch eine p-Azoverbindung noch mit Hilfe von Formaldehyd das Tetramethyldiamino-di-o-tolylmethan herzustellen. So haben wir uns denn auch vergeblich bemüht, nach der Vorschrift, die Michler⁵⁾ für Dimethylanilin gibt, das Keton zu bereiten, und als das nicht gelang, haben wir die beiden Ingredienzien in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur auf einander einwirken lassen.

Unter diesen Umständen bekamen wir endlich eine Reaktion, aber das p-Wasserstoffatom blieb auch diesmal unberührt und es entstand unter Abspaltung von Chlormethyl Dimethyldi-o-tolylharnstoff.

Außerdem konnte aus dem Reaktionsprodukt noch in sehr geringer Menge ein schwach basischer Körper isoliert werden,

---

¹⁾ Vgl. die Inauguraldissertation von Otto Reuter, Leipzig 1904.

²⁾ Ber. 12, 1796 (1879).   ³⁾ Ber. 25, 1610 (1892).

⁴⁾ Ber. 25, 2408 (1892).

⁵⁾ Wien. Mon. 19, 628 (1898).

der sich bei näherer Untersuchung als das Methyl-o-toluid der Dimethylamido-o-toluylsäure erwies. Es entsteht hier wohl zunächst Dimethylamido-o-toluylsäurechlorid. Ähnliche Säurechloride sind öfters als Zwischenprodukte bei Phosgenkondensationen angenommen und beobachtet worden. Michler¹⁾ hat z. B. bei Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin zuerst Dimethyl-p-amidobenzoessäurechlorid erhalten. Während aber dieses Säurechlorid sogleich noch ein Molekül Dimethylanilin unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung eines Ketons addiert:

vermag das Toluylsäurechlorid, intermediär bei Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-toluidin entstanden, nicht ein weiteres Molekül der Base mit einem Kernkohlenstoff an die Carbonylgruppe zu binden, sondern reagiert mit der Amidogruppe eines Mol. Dimethyl-o-toluidin unter Abspaltung von Methylchlorid:

Den Dimethyldi-o-tolylharnstoff untersuchten wir sodann auf sein Verhalten bei höherer Temperatur in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorammonium. Ewer und Pick²⁾ haben durch Einwirkung von Harnstoffen, Cyansäure u. dgl. auf aromatische Amine auraminähnliche Farbstoffe hergestellt. Dabei bilden sich intermediär substituierte Harnstoffe, die dann in Auramine übergehen.

Als Beispiel führen Ewer und Pick unter anderen die Umwandlung des Diphenylharnstoffs in ein Diamidodiphenyliminomethanderivat, ein nicht alkyliertes Auramin, an:

¹⁾ Ber. 9, 400.²⁾ D. R. P. 31936.

Bei dem Dimethyldi-o-tolylharnstoff konnte man bei einiger Beweglichkeit der Methylamidotolylgruppen eine Reaktion folgender Art erwarten:

Aber alle Versuche, den Harnstoff in ein Dimethyldiamido-di-o-tolylmethanderivat umzuwandeln, waren ohne Erfolg. Dieses Verhalten des Dimethyldi-o-tolylharnstoffs zeigt, daß das Stickstoffatom sogar schon im Monomethyl-o-toluidin durch die o-substituierte Methylgruppe sehr an Reaktionsfähigkeit verloren hat.

Durch Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäuregemisch im Überschuß und in der Kälte gelang es, in das Molekül Dimethyldi-o-tolylharnstoff vier Nitrogruppen einzuführen.

Danach ist also eine Substitution durch negative Atomgruppen möglich.

Bei dem eigenartigen Verhalten des Dimethyl-o-toluidins gegenüber Phosgen war von Interesse, festzustellen, wie ein monoalkyliertes o-Toluidin mit Carbonylchlorid reagieren würde.

Friedländer¹⁾ hat durch Kondensation von Formaldehyd mit Monoäthyl-o-toluidin Diäthyldi-o-tolylmethan erhalten:

Hiernach hätte man vermuten können, daß Phosgen in ähnlicher Weise mit Monoäthyl-o-toluidin reagieren würde:

Andererseits hat allerdings Michler²⁾ durch Einwirkung von Phosgen auf Monoäthylanilin nur Diäthyldiphenylharnstoff erhalten:

¹⁾ Wien. Mon. 19, 628 (1898).

²⁾ Ber. 9, 716, 1900 (1876).

Die Kondensationsversuche ergaben, daß Monoäthyl-o-toluidin mit Phosgen unter Bildung eines Harnstoffs reagiert, sich also in diesem Falle analog dem Anilinderivat verhält.

Experimentelles.

Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-toluidin.

Der Vorschrift von Michler¹⁾ entsprechend, wurde zunächst Phosgen in je 50 g Dimethyl-o-toluidin eingeleitet. Zur Bildung der dem Michlerschen Keton homologen Base wäre die Aufnahme von ca. 17 g Chlorkohlenoxyd nötig gewesen. Sofort bei Beginn des Einleitens bildeten sich in geringer Menge weiße Krystalle; ihre Untersuchung ergab, daß sie aus dem Chlorhydrat des Dimethyltoluidins bestanden, farblose zerfließliche Krystalle vom Smp. 156°—157°. Trotz Verlangsamung des Gastromes, vielem Bewegen und Schütteln des Reaktionskolbens konnte aber im besten Falle nur eine Absorption von ca. 10 g Carbonylchlorid statt der erforderlichen 17 g bewirkt werden. Das Reaktionsprodukt löste sich vollständig in Wasser; diese Lösung wurde alkalisch gemacht. Bei der Wasserdampfdestillation gingen ungefähr 50 g eines hellen leicht flüssigen Öles über, das sich durch Geruch, Siedepunkt (= 183°) und Farbreaktionen (Färbung mit Chromsäure = orange, mit Chlorkalk und Säure = rotbraun bis gelbgrün) als unverändertes Dimethyl-o-toluidin erwies. Da andere Produkte nicht nachzuweisen waren, hatte sich also beim Einleiten von Phosgen kein Michlersches Keton gebildet. Das Resultat wurde kein anderes, als wir die Ingredienzien in Druckflaschen 10 Stunden lang auf 100° erhitzen. Wir benutzten dann schließlich Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel und arbeiteten folgendermaßen:

75 g Dimethyl-o-toluidin werden in einer ungefähr $\frac{1}{2}$ l fassenden Flasche mit 20 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid

¹⁾ Ber. 9, 716, 1900 (1876).

vermischt, mehrere Tage lang stehen gelassen, öfters umgeschüttelt und schließlich noch 3—4 Stunden lang in die Schüttelmaschine gebracht. Ein Teil des Aluminiumchlorids wird vom Dimethyl-o-toluidin aufgenommen; dieses selbst färbt sich dunkel. Dann wird die Flasche stark gekühlt und ca. 25 g flüssiges Phosgen hineinpipettiert. Es findet nur geringe Temperaturerhöhung statt, ohne daß sich krystallinische Massen ausscheiden, wie es bei der oben erwähnten Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-toluidin ohne Aluminiumchlorid der Fall war. Ergibt sich beim Nachwiegen ein Überschuß von Carbonylchlorid, so wird die entsprechende Menge von Dimethyl-o-toluidin noch hinzugegeben. Dieses Nachwiegen geschieht fast ohne Belästigung durch Phosgendämpfe, da die Aluminiumchlorid-Dimethyltoluidin-Mischung das Phosgen sehr gut absorbiert. Nach einstündigem Stehen wird der ganze Inhalt der Flasche in ein dünnwandiges Glasrohr gegossen, das sich in einem eisernen, mit abschraubbarem Kopfe versehenen Bombenrohr befindet. Am Kopfe des Bombenrohres ist ein Hahn angebracht, durch den komprimierte Gase gefahrlos abgelassen werden können. Das gläserne Einsatzrohr hat den Zweck, zu verhüten, daß Eisen des Rohres von der Reaktionsmasse aufgenommen wird, da sich der mit Eisenoxyd- und -oxydulhydrat vermischte Rückstand der Wasserdampfdestillation nur sehr schwer filtrieren und weiter verarbeiten läßt. Das Bombenrohr, dessen Schliff durch einen Hartbleiring gedichtet ist, wird im Paraffinbad 20—22 Stunden lang auf 160° erhitzt. Während des Erhitzens herrscht im Rohr ein bedeutender Druck, der gegen Ende des Erhitzens etwas nachläßt. Bei einem Versuche, der in einem mit Manometer versehenen Autoklaven vorgenommen wurde, beobachteten wir bei 160° einen Druck von über 20 Atmosphären. Nach dem Erkalten wird der Druck ausgeglichen. Dabei strömt ein eigenartig ätherisch riechendes Gas aus, das angezündet mit grüner Flamme brennt. Nach dem Geruch, der Flammenfärbung und den vorhandenen Bildungsmöglichkeiten ist dieses Gas Methylchlorid. Der rotbraune zähflüssige Rohrinhalt wird unter Erwärmen in den Destillationskolben gebracht, wobei ebenfalls noch das Entweichen von Methylchloriddämpfen beobachtet wird. Der Kolbeninhalt wird mit starker Natronlauge über-

sättigt, bis das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Das nicht in Reaktion getretene Dimethyl-o-toluidin wird mit Wasserdampf überdestilliert. Sobald keine öligen Tropfen mehr übergehen, läßt man abkühlen und filtriert den alkalischen Kolbeninhalt vom Destillationsrückstand durch ein gehärtetes Filter ab. Die Weiterverarbeitung des Destillationsrückstandes ist unten beschrieben. Das alkalische Filtrat wurde bei den ersten Versuchen nach unsrer Methode mit Salzsäure neutralisiert. Dabei trat geringe Kohlensäureentwicklung auf. Dann wurde auf dem Wasserbade eingedampft und das trockene Salzgemenge mit Äther im Soxhletapparat ausgezogen, ohne daß noch ein organischer, in Äther löslicher Körper (es hätte ja eine Säure entstehen können) isoliert werden konnte.

Der Rückstand, der bei der alkalischen Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf im Kolben nach dem Erkalten als fester brauner Kuchen bleibt, wird nach dem Filtrieren mit heißer verdünnter Salzsäure so lange ausgezogen, bis die Filtrate, die zuerst braunrot aussehen, fast farblos ablaufen. Hierauf wird mit viel heißem Wasser und etwas Natronlauge, schließlich mit reinem Wasser nachgewaschen. Dabei bleibt ein weder in Natronlauge, noch in Salzsäure löslicher Körper zurück. Diese neutrale Substanz löst sich leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln, weniger leicht in konzentrierter Schwefelsäure, noch schwerer in konzentrierter Salzsäure, und ist in sehr geringem Maße mit Wasserdampf flüchtig. Aus Alkohol erhält man sie in silberglänzenden Blättchen, die nach öfterem Umkrystallisieren konstant bei 90° schmelzen.

- I. 0,1996 g gaben 0,5549 g CO₂ und 0,1381 g H₂O.
- II. 0,2355 g gaben 0,6537 g CO₂ und 0,1620 g H₂O.
- III. 0,1909 g gaben 17,5 ccm N bei 18,5° und 758 mm.
- IV. 0,1860 g gaben 17,2 ccm N bei 17° und 748 mm.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₀ ON ₂	Gef.:			
		I.	II.	III.	IV.
C	76,05	75,84	75,88	—	— %
H	7,51	7,74	7,70	—	— „
N	10,47	—	—	10,54	10,56 „ .

Die Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-toluidin in Gegenwart von Aluminiumchlorid geht demnach größtenteils

unter Bildung von Dimethyldi-o-tolylharnstoff nach folgender Gleichung vor sich:

Bei der Aufspaltung der Substanz mit konzentrierter Salzsäure bei 160° im Rohr entstand quantitativ Monomethyl-o-toluidin und Kohlendioxyd.

Die Umlagerung dieses Harnstoffs in Dimethyldiaminodi-o-tolylmethanimin (s. S. 490) gelang uns weder durch Verschmelzen mit Chlorzink und Salmiak bei 160°, noch bei 200° noch endlich unter Zusatz von Chloraluminium. Der Harnstoff war von ungemeiner Beständigkeit. Dagegen ließ er sich in einer Lösung von konz. Schwefelsäure durch Versetzen mit konz. Salpetersäure leicht in Tetranitrodimethyldiaminodi-o-tolylharnstoff, $\text{CO}[\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2]_2$, überführen. Diese Substanz scheidet sich beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung als gelbliches Pulver ab; sie sintert bei 80° und zersetzt sich bei 110°–115°.

I. 0,3413 g gaben 56,2 ccm N bei 18° und 756 mm.

II. 0,2850 g gaben 47,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

Ber. für		Gef.	
$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6$:		I.	II.
N	18,79	18,92	19,00 %.

Die salzsauren Waschwässer, die bei der Reinigung des rohen Dimethylditolylharnstoffs erhalten werden, liefern beim Neutralisieren eine halbfeste graue Masse, aus der durch Vakuumdestillation oder besser durch fraktionierte Fällung der salzsauren Lösung eine in rhombischen Tafelchen aus Äther anschließende Substanz gewonnen wurde. Es ist dies das Methyl-o-toluid der Dimethylamino-o-toluylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_7$.

I. 0,2133 g gaben 0,1450 g H_2O und 0,5956 g CO_2 .

II. 0,1959 g gaben 0,1386 g CO_2 und 0,5489 g H_2O .

III. 0,2017 g gaben 17,8 ccm N bei 15° und 757 mm.

IV. 0,1696 g gaben 15,3 ccm N bei 17° und 757 mm.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}_2$:		C	H	N
Gef.:		I 76,53	7,86	N 9,95 %
		II 76,15	7,61	III 10,30 „
		II 76,42	7,91	IV 10,43 „

Die Substanz hat schwach basischen Charakter und löst sich daher in Säuren. Das Pikrat bildet drusig angeordnete Nadelchen, die sich leicht in Alkohol, nicht in Äther lösen und bei 158° schmelzen.

I. 0,2710 g gaben 26,4 ccm N bei 21° und 758 mm.

II. 0,1627 g gaben 19,9 ccm N bei 18° und 752 mm.

Ber. für		Gef.:	
$C_{13}H_{22}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$:		I.	II.
N	13,73	13,81	13,98 %.

Einwirkung von Phosgen auf Monoäthyl-o-toluidin.

60 g Monoäthyl-o-toluidin wurden kurze Zeit mit 10 g feingepulvertem Aluminiumchlorid geschüttelt und in diese Mischung 10 g Phosgen pipettiert. Es fand dabei bedeutende Wärmeentwicklung statt, so daß man das Carbonylchlorid nur sehr langsam zufließen lassen darf. Das Reaktionsgemisch wurde, ehe es vollständig erkaltete, in ein mit gläsernem Einsatz versehenes Bombenrohr gegossen und 8 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde beim Öffnen des Hahnes ein im Rohr herrschender Druck nicht beobachtet. Das Reaktionsprodukt wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das unveränderte Monoäthyl-o-toluidin (ungefähr die Hälfte des angewandten) im Dampfstrom abdestilliert. Im Kolben blieb eine braune, zähflüssige Masse zurück, die in Äther aufgenommen wurde. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand, ein helles dickflüssiges Öl, wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 12 mm Druck ging bei 188° ein klares, zähes Öl über, während im Kolben nur ein sehr geringer Rückstand blieb. Dieses Öl erstarrte beim Verreiben nach längerem Stehen zu einer paraffinähnlichen Masse. Beim Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther wurde sie in mehr oder weniger dicken Konglomeraten und Blättchen ohne bestimmte Krystallform erhalten und schmolz bei 37°—39°. Das Kondensationsprodukt ist weder in Natronlauge, noch in Salzsäure löslich, löst sich aber ziemlich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln und in konzentrierter Schwefelsäure.

I. 0,1997 g gaben 0,1467 g H₂O und 0,5620 g CO₂.

II. 0,3708 g gaben 0,2708 g H₂O und 1,0455 g CO₂.

III. 0,2085 g gaben 17,3 cem N bei 16° und 748 mm.

IV. 0,2419 g gaben 20,3 cem N bei 17° und 753 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{24}ON_2$:	Gef.:			
		I.	II.	III.	IV.
C	76,96	77,75	76,90	—	— %
H	8,16	8,22	8,17	—	— „
N	9,48	—	—	9,56	9,65 „

Es bildet sich somit in normaler Reaktion aus Phosgen und Monoäthyltoluidin Dimethyldi-o-tolylharnstoff, $CO[N(C_2H_5).C_7H_7]_2$.

X. Über einige Homologe des Auramins und des Krystallvioletts;

von

Berthold Rassow und Otto Reuter.¹⁾

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß bei den Amido-diphenylmethan- und -triphenylmethanfarbstoffen die Nuance der Farbe mit der Zahl der an den Stickstoff gebundenen Alkyle sich immer mehr nach dem blauen Ende des Spektrums verschiebt. So ist Hoffmanns Violett, $C(C_6H_4.NHC_2H_5)_2$: $NHC_2H_5.Cl$, ein dem Fuchsin in der Nuance nahe verwandtes Rotviolett, während das Krystallviolett, das sechs Methylene an den Stickstoffatomen gebunden enthält, ein ausgesprochenes Blauviolett darstellt. Eine weitere Vermehrung der Alkyle an den Stickstoffatomen erscheint a priori nicht denkbar, ohne daß dabei die dreiwertigen Aminostickstoffatome in fünfwertigen Ammoniumstickstoff übergehen, und wir wissen, daß die Ammoniumgruppen vom Typus $—NR_3X$ für den Farbstoffcharakter eines Triphenylmethanderivats keine andere Bedeutung haben wie ein Wasserstoffatom.²⁾ So zeigt ein Triamidodiphenylmethanfarbstoff, in welchem eine der beiden echten Aminogruppen in den Ammoniumzustand übergeführt worden ist, das Grün der Diamidodiphenylmethanfarbstoffe, und bei der Ammoni-

¹⁾ Vgl. die Inaug.-Diss. von Otto Reuter, Leipzig 1904.

²⁾ Vgl. A. Hantzsch, Ber. 33, 752 (1900).