Das Paytin wird in der weissen China von einem zweiten Alkaloid begleitet, das von Jodkaliumsolution nicht gefällt wird, amorph ist und mit Säuren anscheinend keine kry- stallisirbaren Verbindungen eingeht. Da es bezüglich seiner übrigen Eigenschaften mit dem Paytin übereinkommt, so dürfte die Vermuthung gerechtfertigt erscheinen, dafs das- selbe in der gleichen Beziehung zum Paytin stehe wie das Cinchonicin zum Cinchonin, dafs es also nichts weiter wäre als amorphes Paytin. Während die Rinde nahezu 2,5 pC. Paytin enthält, enthält sie von dem amorphen Alkaloid nur Spuren, so dafs ich nicht in der Lage war, dasselbe genügend zu untersuchen, und auch auf die Untersuchung dieser amorphen Substanz verzichte, wenn es der oben genannten Firma gelingen sollte, gröfsere Mengen von dieser interes- santen Rinde zu erhalten.

Feuerbach bei Stuttgart, den 6. Februar 1870.

Ueber Monobromtoluol und über die Ab- leitung isomerer Amidobasen aus einem Kohlenwasserstoffe;

von *H. Hübner* und *O. Wallach*.

Wir theilen hier einen unfertigen Abschnitt einer grö- fseren, bereits durch vorläufige Mittheilungen *) theilweise veröffentlichten Abhandlung mit. Da derselbe Gegenstand später auch von anderer Seite **) zu untersuchen begonnen

*) Zeitschrift für Chemie V, 22, 93, 138, 499, 530.

**) Compt. rend. LXVIII, 824; LXIX, 475 oder Zeitschrift f. Chemie V, 319 u. 636.

ist, so verlassen wir ihn und veröffentlichen hier diesen Theil, weil durch ihn das Hauptziel unserer Aufgabe erreicht wird. Die Abhandlung liefert den Nachweis, daß man mindestens ein neues — mit dem bekannten isomeres — Toluidin, nicht aber das schon bekannte Toluidin selbst, auf dem hier eingeschlagenen Weg aus Toluol erhalten kann. Die Untersuchung hätte längst beendet sein können, wären nicht in ihrem Verlauf immer neue Schwierigkeiten durch das Auftreten isomerer Verbindungen entstanden.

In nächster Zeit werden wir auf die Bildung der isomeren Sulphydrate genauer eingehen, um zu zeigen, wie äußerst viele isomere Verbindungen häufig neben einander auftreten können.

Zunächst müssen wir aber zeigen, daß das bisher stets verwendete Bromtoluol ein Gemisch isomerer Verbindungen ist.

I. *Krystallisirtes Bromtoluol*, C_7H_7Br . — Bei unseren Versuchen über die Ableitung isomerer Sulphydrate vom Toluol bemerkten wir, wenn Bromtoluol mit rauchender Schwefelsäure behandelt worden war, an dem von der Schwefelsäure nicht aufgenommenen Antheil ein bei geringer Abkühlung leicht erfolgendes Erstarren. Die so erhaltene Krystallmasse wurde bei gewöhnlicher Zimmerwärme nicht wieder flüssig, sondern schmolz erst bei 28 bis 29° C. Da bei dieser Behandlung möglicherweise das Bromtoluol durch die Schwefelsäure umgewandelt worden sein konnte, so kühlten wir sowohl mit alkoholischem Schwefelkalium *) von etwas beigemengtem Benzylbromid befreites, als auch nur durch Destillation gereinigtes Bromtoluol so weit ab, daß es zu einer aus großen Tafeln zusammengesetzten farblosen Kry-

*) Es ist nicht nöthig, diese Verbindung selbst zu verwenden; man braucht nur das Bromtoluol mit etwas festem Kali, Alkohol und Schwefelblumen zu erwärmen und zu schütteln.

stallmasse erstarrte. Diese Krystallkuchen schmolzen aber stets in kurzer Zeit in der Zimmerwärme.

Darauf wurde dieses Bromtoluol destillirt und die bei 178 bis 179°, die genau bei 181° und die bei 182° siedenden, vollständig getrockneten Mengen von ungefähr je 40 Grm. ebenfalls abgekühlt. Die so erhaltenen Krystallkuchen schmolzen sämmtlich wieder in der Zimmerwärme, am Wenigsten leicht die höchst siedenden Theile, in denen sich lange Zeit Krystallblätter erhielten. Alle diese aus den verschiedenen Bromtoluolmengen abgeschiedenen Krystalle blieben aber unverändert, wenn man sie aus der abgekühlten, mit Flüssigkeit getränkten Krystallmasse herausnahm und auf Papier trocknete. Sie zeigten dann alle den Schmelzpunkt von 28 bis 29° und erstarrten sehr leicht unter 28°, besonders bei Berührung mit einem zurückbehaltenen Krystall dieser Verbindung. — Hieraus geht hervor, daß in dem so oft verwendeten und analysirten Bromtoluol eine bei gewöhnlicher Wärme krystallisirende Verbindung vorhanden ist.

Aus dem rohen Bromtoluol größere Mengen der darin enthaltenen festen Verbindung durch starke Abkühlung abzuscheiden, zeigte sich, wenigstens im Sommer, nicht vortheilhaft. Beim Abpressen der Krystallkuchen zwischen Papier geht ein sehr großer Theil durch das Schmelzen und Lösen der Krystalle in dem flüssigen Theil verloren, und ein an krystallisirter Verbindung nicht mehr sehr reiches flüssiges Bromtoluol erstarrt selbst durch starke Kälte nicht.

Schnell und leidlich vortheilhaft erhält man große Mengen des festen Bromtoluols durch Schütteln der flüssigen Masse mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei geringer Erwärmung, um unter geringer Erhöhung des Verlustes die Reinigung zu beschleunigen. Nach einiger Zeit scheiden sich auf der Schwefelsäure beim

Erkalten feste Krystallmassen ab, die durch Waschen mit Wasser als leicht erstarrendes Oel erhalten werden.

Bei der Destillation krystallisirt das bei 181° übergehende Bromtoluol in der kalten Vorlage sofort. Die Krystalle bleiben in der Zimmerwärme vollständig fest. Durch die Handwärme schmelzen sie unter Verbreitung beträchtlicher Kälte und bleiben trotz Abkühlung sehr lange flüssig, wie es scheint wegen Abgabe von Wärme. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $28,5^{\circ}$. Wasser hat auf die Krystallisationsfähigkeit keinen Einfluss. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und besitzen grofse Härte.

0,6209 Grm. derselben gaben $0,2402 \text{ H}_2\text{O} = 0,0266 \text{ H}$, und $1,1293 \text{ CO}_2 = 0,30799 \text{ C}$.

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	49,12	49,60
H ₇	7	4,09	4,28
Br	80	46,79	—
	171	100,00.	

Als wir zwei Theile des rohen flüssigen Bromtoluols, von denen der eine bei 180° , der zweite bei 183° siedete und welche beide in einer Kältemischung keine Krystalle absetzten, zugleich mit einem dritten Theil des bei $28,5^{\circ}$ schmelzenden Bromtoluols neben einander durch Chromsäure oxydirten, erhielten wir in allen drei Fällen grofse Mengen einer über 230° schmelzenden Säure, die also wesentlich *Parabrombenzoësäure* war, der nur eine geringe Menge von möglicherweise entstandener Bromsalyl- oder Brombenzoësäure beigemischt sein konnte.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, die Beimischung, welche das feste Bromtoluol flüssig erhält, abzuscheiden.

Da das flüssige Bromtoluol leichter von Schwefelsäure aufgenommen zu werden schien als das feste, so versuchten wir folgenden Weg zu seiner Darstellung. Es waren grofse

Mengen Bromtoluolsulfosäure, die beim Schütteln des rohen Bromtoluols mit Schwefelsäure erhalten wurden, in das Kalksalz übergeführt worden; wir hofften nun durch trockene Destillation des Salzes mit Kalkhydrat vorherrschend das flüssige Bromtoluol wieder gewinnen zu können. Die Zersetzung sollte gemäß der Gleichung :

verlaufen. Wir erhielten aber nur eine geringe Menge brenzlicher Oele.

Das hier beschriebene, nun wohl gekennzeichnete Bromtoluol diente uns zur Darstellung isomerer Verbindungen.

Wir beabsichtigen, zu zeigen, daß man aus dem krystallisirten Bromtoluol mit dem bekannten festen Toluidin isomere Verbindungen darstellen kann, genau in derselben Art, wie es gelungen ist, aus Brombenzoësäure mit der Amidobenzoësäure isomere Verbindungen zu erhalten.

Die Versuche werden hier durch den Umstand verdunkelt, daß die Nitrirung des Toluols schon unmittelbar zu isomeren Nitroverbindungen führt, während die Benzoësäure, mit rauchender Salpetersäure unter gewöhnlichen Umständen nur Nitrobenzoësäure liefert, die höchstens vielleicht mit geringen Mengen isomerer Verbindungen gemengt ist.

Da nun unser Ausgangspunkt, das krystallisirte Bromtoluol, wie wir zeigten, bei der Oxydation Parabrombenzoësäure giebt und das krystallisirte Nitrotoluol (Schmelzp. 54°) [aus welchem das feste Paratoluidin (Schmelzp. 45°) entsteht] bei gleicher Behandlung Paranitrobenzoësäure, und in diesen zwei Säuren aller Wahrscheinlichkeit nach das Brom und die Nitrogruppe an derselben Stelle stehen : so darf man, wenn unsere Voraussetzungen richtig sind, unter allen Umständen aus dem krystallisirten Bromtoluol *kein* Paratoluidin erhalten können. Bei diesen Betrachtungen muß vorausgesetzt werden, daß, wenn im Toluol ein Wasserstoffatom vertreten

wird, dadurch das, nach den üblichen Formeln, zum Methyl gleichgestellte Wasserstoffatom für eine gleichartige Vertretung unzugänglich wird.

Wir werden durch ein sehr gut krystallisirtes Acetoluidin zeigen, dafs wirklich ein mit dem Paratoluidin isomeres Toluidin entsteht.

Ferner mufs hier bemerkt werden, dafs inzwischen durch die schönen Untersuchungen von Beilstein und seinen Schülern nachgewiesen worden ist, dafs man fast bei jedem Schritt der Umwandlung des Toluols in Toluidine mehrere isomere Verbindungen erhält.

Ehe wir zur Beschreibung des neuen Acetoluidins übergehen, geben wir kurz die Darstellung und Beschreibung des Gemisches von Bromtoluidinen. Wir haben diese Toluidine nicht gründlich getrennt, da wir diese Arbeit nicht weiter verfolgen wollen, glauben aber reine Salze derselben erhalten zu haben, weil diese leicht sehr schöne Krystalle bilden.

Bromnitrotoluole, $C_6H_3(NO_2)Br \cdot CH_3$. — Flüssiges Bromtoluol wurde in kleinen Mengen in rauchende Salpetersäure eingetragen. Giefst man nach der sehr heftigen Einwirkung die klare Flüssigkeit in eine grofse Menge kalten Wassers, so scheidet sich das Bromnitrotoluol als schweres rothgelbes Oel am Boden des Gefäßes ab. Der Siedepunkt desselben liegt bei 255 bis 256°.

0,5683 Grm. der Verbindung gaben 0,1670 H_2O = 0,01855 H = 3,26 pC., und 0,8115 CO_2 = 0,2213 C = 38,94 pC.

$C_7H_5BrNO_2$ verlangt 38,88 pC. C und 2,77 pC. H.

Die Flüssigkeit bestand also nur aus isomeren Verbindungen.

Monobromtoluidine, $C_6H_3Br \cdot CH_3 \cdot NH_2$. — Die Basen entstehen mit der gröfsten Heftigkeit, wenn Bromnitrotoluol mit Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure behandelt wird. Da die

Einwirkung sehr heftig ist, so verwendet man zweckmäfsig eine Tröpfelröhre *), um das Bromnitrotoluol auf das Zinn und die Salzsäure fliefsen zu lassen.

Um ferner die Basen abzuscheiden, versetzt man die salzsaure Lösung mit Natronhydrat im Ueberschufs. Alles Zinn fällt dann als Hydrat aus und bildet einen so dicken Brei, dafs man stark mit Wasser verdünnen mufs, damit die Basen durch Destillation des Breies in einer kupfernen Blase ohne Aufschäumen übergetrieben werden können. Das so erhaltene, mit Kali getrocknete Basengemisch erstarrt bei gewöhnlicher Wärme zu zarten Blättchen, die ungefähr bei 30 bis 31° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 253 bis 257° sieden.

0,2235 Grm. der Verbindung gaben, wochenlang mit Natrium-amalgam in verdünntem Alkohol behandelt, 0,2270 AgBr = 0,0959 Br = 43,22 pC.

0,7317 Grm. gaben 1,2172 CO₂ = 0,3320 C = 45,37 pC., und 0,2915 H₂O = 0,0324 H = 4,43 pC.

0,4335 Grm. gaben 27,7^{cc} N bei 13° und 747^{mm} Druck, d. i. 0,0321067 Grm. N = 7,41 pC. N.

C₆H₃Br. CH₃. NH₂ verlangt 45,16 pC. C, 4,30 pC. H, 7,53 pC. N und 43,22 pC. Br.

Also hatten wir es wieder nur mit isomeren Verbindungen zu thun.

Ein wasserfreies *schwefelsaures Bromtoluidin*, (C₆H₃Br. NH₂. CH₃)₂SO₄H₂, krystallisirte aus der Lösung der Basis in sehr verdünnter Schwefelsäure leicht in farblosen schönen Blättchen.

0,7465 Grm. derselben gaben 0,3685 BaSO₄ = 0,05061 S = 6,78 pC.
Die Formel verlangt 6,81 pC. S.

*) Eine solche Tröpfelröhre besteht aus einer in ein Haarröhrchen ausgezogenen weiten Röhre, deren anderes Ende durch einen Stopfen verschlossen werden kann. Diese Röhren sind sehr geeignet, um Brom auf Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen.

Ein *salpetersaures Salz*, $C_6H_3Br \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot NO_3H$, wird beim Hinzufügen von verdünnter Salpetersäure zu der freien Basis in feinen seidenglänzenden Krystallen erhalten, die sich aus verdünnten Lösungen als grofse Tafeln des rhombischen Systems absetzen.

0,3453 Grm. gaben 0,2550 AgBr = 0,10851 Br = 31,41 pC. Die Formel verlangt 32,13 pC. Br.

Ein *salzsaures Salz*, $C_6H_3Br \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot HCl$, bildet farblose grofse Tafeln, die sich wie alle beschriebenen Salze am Licht leicht rosa färben. Zwischen Uhrgläsern verflüchtigt setzt sich das Salz in schneeweifsen Blättchen ab. Das Salz ist ausnehmend zersetzlich und giebt schon beim Trocknen und Erhitzen seiner Lösung Salzsäure ab.

0,8001 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,4766 AgCl = 0,1178 Cl = 14,72 pC. Die Formel verlangt 15,95 pC. Cl.

Ein *oxalsaures Salz* bildet farblose Nadeln; ein *weinsaures Salz* sehr schwer lösliche Nadeln. Eine Acetylverbindung aus der Basis und Chloracetyl bereitet setzt sich aus verdünntem Alkohol in langen zugespitzten Nadeln ab. Eine Diazoverbindung der Base kann man in röthlichen Flocken aus dem salzsauren Salz und salpetrigsaurem Kalium erhalten.

Toluidine. — Die Bromtoluidine wurden durch sehr anhaltendes Schütteln mit Natriumamalgam und verdünntem Alkohol in Toluidine übergeführt. Die Abscheidung aus der alkoholischen Natronlösung bewerkstelligte man dadurch, dafs man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuerte und den Alkohol abdestillirte, dann die Masse mit einem Ueberschufs von Natronlauge versetzte und die Toluidine mit Wasserdämpfen abdestillirte. Das Toluidin geht dann in wasserhellen, leicht beweglichen Tropfen über. Mit Kali getrocknet bildet diese Base oder diefs Gemisch von Basen eine noch nicht bei -21° erstarrende Flüssigkeit. Gegen Licht und Wärme ist das Gemisch wenig empfindlich. Es siedet bei

196 bis 198°. In Alkohol und Aether löst es sich mit großer Leichtigkeit, auch in Wasser ist es löslich. Seine Dämpfe bläuen rothes Lackmuspapier schwach. Sein spec. Gewicht ist etwas größer, als das des Wassers. Mit Säuren bilden die Basen gut krystallisirende Salze. Sämmtliche Salze verflüchtigen oder zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Wärme in geringer Menge. Die Salze sind sehr löslich.

0,3293 Grm. des Gemisches gaben 0,9460 CO₂ = 0,25800 C = 78,35 pC., und 0,2544 H₂O = 0,02826 H = 8,58 pC.

0,3852 Grm. gaben 44° N bei 11° und 732,5^{mm} Druck, d. i. 0,05046 Grm. N = 13,10 pC.

Die Formel C₇H₉N verlangt 78,51 pC. C; 8,41 pC. H und 13,08 pC. N.

Ein *schwefelsaures Toluidin*, (C₆H₄NH₂ · CH₃)₂SO₄H₂, entsteht aus der Basis und verdünnter Schwefelsäure und bildet ungemein lösliche Nadeln. Versetzt man die ätherische Lösung der Base mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so fällt das Salz als weißer Niederschlag aus.

0,1188 Grm. gaben 0,0932 BaSO₄ = 0,0128 S = 10,77 pC. Die Formel verlangt 10,26 pC. S.

Das *salpetersaure Salz* bildet farblose Blättchen, das *salzsaure Salz* sehr lösliche Nadeln; das *oxalsaure Salz* krystallisiert in gut ausgebildeten Nadeln, es ist ziemlich schwer löslich und verwittert über Schwefelsäure.

Die Base oder das vielleicht auch hier entstandene Basengemisch aus krystallisirtem Bromtoluol verhielt sich eben so wie das eben beschriebene Gemisch.

Aus den Toluidinen aus krystallisirtem Bromtoluol wurde eine Acetylverbindung dargestellt. Werden die Basen mit Chloracetyl übergossen, so erfolgt eine sehr heftige Einwirkung. Die entstandene weißse Masse kann leicht mit wenig Wasser und Ammoniak vollständig ausgewaschen und aus heißem verdünntem Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden.

Dieses *Acettoluidin*, $C_6H_4 \cdot CH_3(NH \cdot C_2H_5O)$, bildet wiederholt umkrystallisirt lange farblose Nadeln von der Gestalt eines Weberschiffs, die bei 105 bis 106° zu einer klaren, leicht erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, schwer in Wasser löslich.

0,1171 Grm. derselben gaben 0,3142 CO_2 und 0,0812 H_2O , d. h.
0,085689 C = 73,16 pC. und 0,00902 H = 7,7 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	72,48	73,16
H ₁₁	11	7,38	7,7
N	14	9,40	—
O	16	10,74	—
	149	100,00.	

Dieses *Acettoluidin* beweist vollständig die Entstehung eines — mit dem gewöhnlichen Toluidin (Paratoluidin : Siedep. 200°, Schmelzp. 45°) — isomeren Toluidins (Metatoluidin).

Das Paratoluidin giebt ein Paracettoluidin, das bei 147° schmilzt. Das neue Metacettoluidin gehört zu dem flüssigen β Toluidin (Metatoluidin : Siedep. 199°), dessen Acetverbindung nach Beilstein's Angaben bei 102 bis 103° schmilzt. Der geringe Unterschied im Schmelzpunkt zwischen unserem und dem Metacettoluidin von Beilstein muß auf thermometrische Ungenauigkeiten zurückgeführt werden, da es nach unseren jetzigen Erfahrungen nur drei isomere Acettoluidine geben kann und das dritte noch nicht erwähnte Orthoacettoluidin schon bei 65 bis 65,5° schmilzt.

Orthoacettoluidin	Metacettoluidin	Paracettoluidin
65-65,5°	102-103° (Beilstein u. Kuhlberg)	147°*)
—	105-106 (Hübner u. Wallach)	—

*) Nimmt man die Schmelzpunkte zu 65, 106 und 147° an, so ist der Schmelzpunktsunterschied stets 41°.

Bedenkt man ferner, daß das Paracettoluidin viel schwerer löslich ist, als das Metacettoluidin, so ist es klar, daß wir das erstere bei Abscheidung der schwerlöslichsten Acetverbindung durch Krystallisation aus Wasser hauptsächlich hätten erhalten müssen, wenn es dagewesen wäre. Da wir aber nur die beschriebenen schön ausgebildeten Nadeln erhalten haben, so ist damit mindestens höchst wahrscheinlich geworden, daß das gewöhnliche krystallisirte Paratoluidin auf dem beschriebenen Weg nicht entsteht.

Göttingen, im Januar 1870.

Ueber einige Naphtalinderivate, die sich den
Chinonen anreihen;
von C. Graebe und E. Ludwig *).

Aus dem Biamidonaphtol haben Martius und Griefs **) vor einigen Jahren eine Reihe gefärbter Körper dargestellt, und das letzte Glied derselben, welches die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ hat, als eine dem Alizarin isomere Verbindung (gemäß der damals für diesen Farbstoff allgemein angenommenen Formel) beschrieben. In einer Abhandlung über das Naphtalin ***) hat der Eine von uns darauf hingewiesen, daß man diese Säure wahrscheinlich als ein Chinonderivat, wie die Chlornaphtalinsäure †), zu betrachten und als Oxynaphto-

*) Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Acad. der Wissenschaften in Wien mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXXXIV, 375.

***) Dasselbst CXLIX, 1.

†) Wir benutzen in unserer Abhandlung die von Strecker herrührende Abkürzung des Namens *Chloroxynaphtalinsäure*.