

Ueber alkylirte o-Toluidine¹⁾;

von R. Gnehm und E. Blumer.

(Eingelaufen am 19. November 1898.)

Unter den alkylirten Toluidinen beanspruchen wegen ihres eigenthümlichen Verhaltens die Alkyl-o-toluidine besonderes Interesse.

Die *dialkylirten* o-Toluidine liefern keine Nitroverbindungen, vereinigen sich im Allgemeinen nicht mit Diazokörpern, geben beim Nitriren keine p-substituirten Nitrokörper und condensiren sich nicht mit Aldehyden.

Die *monoalkylirten* o-Toluidine ihrerseits unterscheiden sich wesentlich von den Monoalkylanilinen dadurch, dass sie bei der Condensation mit Aldehyden mit der grössten Leichtigkeit Körper der Triphenylmethanreihe liefern.

Der Hinweis auf das merkwürdige Verhalten findet sich zuerst in der Abhandlung von A. Weinberg²⁾ und gab Veranlassung zu manchen Untersuchungen und Erklärungsversuchen seitens anderer Forscher, wie der Herren Bernthsen und Rosenstiehl.

In seiner Abhandlung „Ueber p-Amidoalkyl-o-toluidine“ weist Weinberg³⁾ darauf hin, dass schon Wurster und Riedel⁴⁾ im Jahre 1879 zu keiner Nitroverbindung des Dimethyl-o-toluidins gelangen konnten; zugleich wird erwähnt, dass die Dimethylverbindung sich weder mit Diazokörpern vereinigt, noch beim Nitriren eine p-Nitroverbindung giebt. Nach diesen allgemeinen Bemerkungen geht er zum näheren Studium des von ihm zuerst dargestellten p-Amidodialkyl-o-toluidins über. Dieser Körper zeigt nach ihm ein von dem entsprechenden niederen Homologen, dem Diäthyl-p-phenylendiamin, ab-

¹⁾ Aus der Dissertation des Herrn E. Blumer, Zürich 1898.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1610.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1610.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1796.

weichendes Verhalten. Die Lauth'sche Reaction und die Indaminbildung, die beim Diäthyl-p-phenylendiamin zu wichtigen Farbstoffen führen, versagen hier gänzlich. Noch ein weiteres anormales Verhalten hebt Weinberg hervor. Während beim Anilin, p-Toluidin und m-Toluidin der Eintritt je eines Aethyls den Siedepunkt erhöht, zeigt sich bei der Diäthylirung des o-Toluidins ein auffallendes Sinken des Siedepunktes. Das Monoäthyl-o-toluidin siedet bei 214° , die Diäthylverbindung bei 205° .

Dieses Verhalten des p-Amidodiäthyl-o-toluidins bewog Weinberg, auch das Studium des p-Amidomonoäthyl-o-toluidins in Angriff zu nehmen. Er machte die Beobachtung, dass sich dieser letztere Körper dem Diäthyl-p-phenylendiamin nähert und so die Natur einer tertiären Base anzunehmen scheint. In der That liefert es glatt ein Thionin, während aus dem Monoäthyl-p-phenylendiamin, dem wahren Homologen, nur geringe Mengen des Farbstoffs entstehen sollen. Er beruft sich hierbei auf die von Bernthsen und Goske⁵⁾ gemachten Erfahrungen. Als anderen Beweis der pseudo-tertiären Natur der Monoalkyl-o-toluidine führt er die Reaction mit Aldehyden an. Im Gegensatze zu den Monoalkylanilinen, bei denen vorwiegend Anhydroverbindungen entstehen, greift hier der Aldehydrest in den Kern ein und führt zu Diamidoditolylmethanderivaten. Die Leukobasen des Monoalkyl-o-toluidins gehen, zum Unterschiede von den analogen Derivaten des Monoalkylanilins, leicht in Carbinole über.

Von diesen Thatsachen hat sich eine als nicht stichhaltig, eine zweite als nicht allgemein gültig erwiesen. Der Wirklichkeit nicht entsprechend ist nämlich die Angabe, dass p-Amidodiäthyl-o-toluidin mit Thioschwefelsäure und Chromat keine Thiosulfonsäure liefere. Nach Bernthsen⁶⁾ giebt sowohl die Dimethyl- als auch die Diäthylverbindung ganz normal und in

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 925.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3128, 3366.

guter Ausbeute eine Thiosulfonsäure, die mit Dimethylanilin in das grüne, unlösliche Indaminthiosulfonat übergeht und bei der weiteren Verarbeitung das Homomethylenblau bildet.

Zwar sucht Weinberg in seiner Erwiderung⁷⁾ die Beobachtungen Bernthsen's zu entkräften; jedoch muss auch er anerkennen, dass die Dimethyl- und die Diäthylverbindung (wenn auch die letztere nach ihm weniger „glatt“) Thiosulfonsäure liefern, welche mit Dimethylanilin, nicht aber mit Dimethyl-o-toluidin, Thiazinfarbstoffe bilden.

Ganz unberechtigt ist aber die Bedeutung, die Weinberg diesem letzten Umstande, nämlich der Unfähigkeit der entstandenen Thiosulfonsäure, mit Dimethyl-o-toluidin zusammen oxydirt, in das dem Methylenblau entsprechende Tetraalkylditoluthionin überzugehen, beilegt. Denn wie Bernthsen in seiner Widerlegung⁸⁾ ganz richtig bemerkt, tritt auch die *Dimethylanilinthiosulfonsäure* mit Dialkyl-o-toluidin nicht in Reaction und daher kann nur der Schluss gezogen werden, dass das Dialkyl-o-toluidin wegen seiner geringen Reactionsfähigkeit als zweite Componente zur Darstellung der Thioninfarbstoffe überhaupt nicht zu verwenden ist.

Die zweite oben erwähnte Behauptung, die sich durch weitere Forschung als nicht allgemein gültig erwies, betrifft die vermeintliche Unfähigkeit der dialkylirten o-Toluidine, sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Es gelang nämlich Bamberger⁹⁾ nachzuweisen, dass Dimethyl-o-toluidin mit p-Nitrodiazobenzolchlorid kuppelt unter Bildung eines braunrothen Azofarbstoffes von vollständig normaler Zusammensetzung. Zu demselben Resultate kam er auch beim Diäthyl-o-toluidin.

An die oben angeführten Beispiele anormalen Verhaltens seitens der monoalkylirten o-Toluidine schliessen sich einige

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 307.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 992.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 843, 1891.

von uns beobachtete Thatsachen an. Bei der Nitrirung der Aniline und Toluidine muss man zwei von einander verschiedene Verfahren unterscheiden: Nitrirung in stark schwefelsaurer Lösung und directe Nitrirung der Acetylverbindungen. Im ersten Falle entstehen vorwiegend *m*-Verbindungen¹⁰⁾, im zweiten hingegen tritt die Nitrogruppe beim Anilin und *o*-Toluidin, ebenso wie bei den alkylirten Anilinen, in *p*-Stellung zu Amid (NH_2). So entstehen aus Acetanilid, Monoäthylacetanilid, Acet-*o*-toluid, *p*-Nitrokörper. Ganz anders verhält sich aber das Acetmonomethyl-*o*-toluid. Unter denselben Bedingungen wie die oben erwähnten nitrirt, liefert es ausschliesslich ein *m*-Nitroacetmonomethyl-*o*-toluidin, welches, verseift, in das *m*-Nitromonomethyl-*o*-toluidin übergeht. In schwefelsaurer Lösung entsteht aus dem Monomethyl-*o*-toluidin nach der allgemeinen Regel ein *m*-Nitrokörper.

Ein analoges Verhalten zeigt das Acetmonomethyl-*o*-toluid auch beim Sulfuriren. Nach Nietzki¹¹⁾ und seinen Schülern bilden sich aus den Acetylverbindungen des Anilins und *o*-Toluidins *p*-Sulfonsäuren. Unter denselben Bedingungen liefert das Monomethyl-*o*-toluidin eine *m*-Sulfonsäure. Bei der Verseifung ihres Baryumsalzes entstand eine Sulfonsäure, die sich als *identisch* erwies mit der durch *directe* Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen. Der Beweis, dass hier eine *m*-Sulfonsäure vorliegt, wird folgendermassen geführt. Erstens: liefern bekanntlich methyilirte Aniline, mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt, *m*-Sulfonsäuren; zweitens: liefert die Säure bei der Kalischmelze ein Kresol, welches zur Rhodaminbildung sich eignet; drittens: condensirt sie sich mit Benzhydrolen.

Fassen wir nun alles über die Monoalkyl-*o*-toluidine Gesagte zusammen, so sehen wir, dass nach den Weinberg'schen Versuchen das Monoalkyl-*o*-toluidin sich so verhält, als ob das Alkyl aus dem Kern in das Amid gewandert wäre, während nach

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 261.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 294; **21**, 3220; **23**, 138.

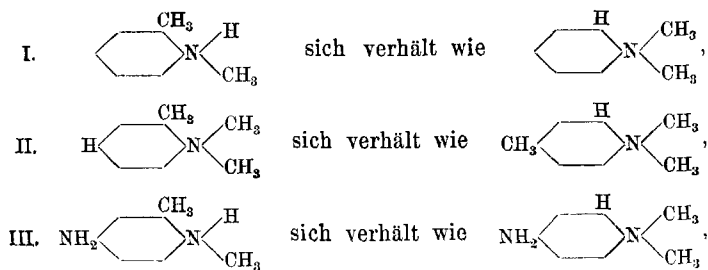
einigen unserer Versuche die Acetylderivate auch so reagiren, als ob das Methyl nicht in o-Stellung, sondern in p-Stellung zum Amid stände.

Dieses abnorme Verhalten der alkylirten o-Toluidine hat man auf verschiedene Art zu erklären versucht. Weinberg begnügt sich mit der Constatirung des pseudotertiären Verhaltens der *monoalkylirten* o-Toluidine. Das Verhalten der *dialkylirten* o-Toluidine glaubt er dadurch dem Verständniss näher zu bringen, dass er eine gewissermassen quaternäre Bindung zwischen dem substituirten Amid und dem benachbarten o-Methyl annimmt. Diese Auffassung scheint aber nicht geeignet, jene abnormen Reactionen zu erklären. In der That wird dadurch weder die Unfähigkeit zu condensiren, noch die Lauth'sche Reaction zu geben, verdeutlicht. Alle diese Reactionen hängen vielmehr mit der p-Stellung zusammen. Dass aber eine quaternäre Bindung zwischen dem substituirten Amid und dem o-Methyl auf die p-Stellung irgend welchen Einfluss vorliegender Art ausüben sollte, scheint uns eine nicht berechnigte Annahme zu sein.

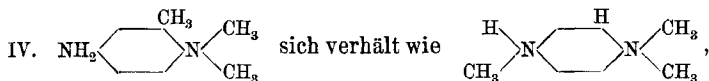
Auch Bernthsen verwirft die quaternäre Bindung, geht aber zu weit, indem er auch in Bezug auf die monoalkylirten o-Toluidine deren in vielen Reactionen zweifelsohne zum Ausdruck kommende pseudotertiäre Natur zu bestreiten sucht.

Ein anderer Versuch, diese Erscheinungen unter eine Regel zu bringen, wurde von Rosenstiehl¹²⁾ gemacht.

Da in gewissen Reactionen,



¹²⁾ Rosenstiehl, Compt. rend. **115**, 180—182; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, R. 728.



so stellt Rosenstiehl folgende Regel auf:

Das in o-Stellung zum Stickstoff befindliche Methyl verleiht einem secundären Amin gewisse Eigenschaften der tertiären Amine, einem tertiären mit freier p-Stellung die Eigenschaften eines p-substituirtten Amins, einem p-amidirten tertiären Amin die Eigenschaften eines asymmetrischen, alkylirten Diamins.

Trotz allem Trefflichen, das sich in diesen Zusammenstellungen findet, können wir ihnen doch nicht in allen Punkten zustimmen. Die erste Regel stützt sich auf die Beispiele I und III. Dass das Monomethyl-o-toluidin sich der Regel entsprechend verhält, haben wir gesehen; dagegen ist ihre Ausdehnung auf das p-Amidoderivat (Beispiel III) nach den jetzt vorliegenden Thatsachen unbegründet. Der einzige Fall, der Rosenstiehl die Veranlassung geben könnte, die Behauptung aufzustellen, das p-Amidomonomethyl-o-toluidin verhalte sich wie das Dimethyl-p-phenylendiamin, ist der schon oben erwähnte Versuch von Weinberg, nach welchem das p-Amidomonomethyl-o-toluidin, im Gegensatz zu seinem niederen Homologen, dem p-Amidomonomethylanilin, und in Uebereinstimmung mit dem Dimethyl-p-phenylendiamin, der Lauth'schen Reaction unterworfen, reichlich ein Thionin liefert. Den Versuchen von Bernthsen¹³⁾ und Goske, auf die sich übrigens Weinberg selbst beruft, entnimmt man aber, dass auch aus dem Amidomonomethylanilin, wenn auch nicht „reichlich“, doch ohne äusseren Unterschied von der Methylenblaubildung, ein Thionin entsteht. Es kann sich also selbst in diesem einzigen Falle, wo sich das p-Amidomonomethyl-o-toluidin abnorm verhalten soll, höchstens um einen *quantitativen*, aber *keinen principiellen* Unterschied zwischen ihm und seinem Homologen handeln. Dadurch wird aber die für Monoalkyl-o-toluidin aufgestellte Gesetzmässigkeit

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 925.

gar nicht berührt; denn da für den Eintritt dieser Reaction nur das in p-Stellung befindliche Amid in Betracht kommt, so ist es ganz gleichgültig, ob ein tautomerer Platzwechsel zwischen dem Methyl und dem Wasserstoffatom stattfindet oder nicht.

Der zweite Theil der Rosenstiehl'schen Regel (Beispiel II), der sich auf die Eigenschaften der tertiären Amine mit freier p-Stellung bezieht, erklärt die Eigenthümlichkeiten dieser Körper, wie die Unfähigkeit im Allgemeinen zu kuppeln oder zu condensiren u. s. w. viel besser, als die von Weinberg angenommene quaternäre Bindung.

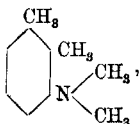
Vielleicht liesse sich auch das von uns constatirte anormale Verhalten der Acetylderivate der monoalkylirten o-Toluidine beim Nitriren und Sulfuriren unter diese Regel bringen. Ersetzt man im Texte den Ausdruck „tertiäres Amin“ durch „zweifach substituirtes Amin“, so passt sie auch für diese. Denn gleich den dialkylirten o-Toluidinen verhalten sie sich so, als ob die p-Stellung besetzt wäre. Durch diese Verallgemeinerung wird nicht nur für analoge Erscheinungen eine Klassification gegeben, sondern auch ein allgemeinerer Standpunkt gewonnen. Wir kommen darauf unten zurück.

Hingegen entbehrt der dritte Theil seiner Regel, nachdem Bernthsen die Beobachtung Weinberg's über die Unfähigkeit des p-Amidodimethyl-o-toluidins, eine Thiosulfonsäure zu bilden, widerlegt hat, jeder Stütze.

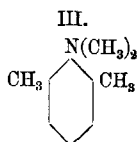
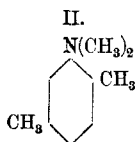
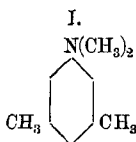
Und so ersieht man, dass der erste und zweite Theil der Rosenstiehl'schen Regel als begründet zu betrachten sind, der dritte aber von selbst dahinfällt. Der zweite Theil derselben ist aber einer Verallgemeinerung fähig, die von Rosenstiehl, dem die Arbeit Menthon's damals unbekannt gewesen zu sein scheint, nicht bemerkt wurde. Wenn ein Methyl in o-Stellung wirklich den ihm von Rosenstiehl zugeschriebenen Einfluss ausübt, so muss derselbe Einfluss des o-Methyls auch in analogen Beispielen sich äussern. Menthon ¹⁴⁾

¹⁴⁾ Menthon, Ann. Chem. Pharm. **263**, 332.

zeigt nun in seiner im Jahre 1891, vor der Rosenstiehl'schen Abhandlung erschienenen Arbeit über die substituirten, o-benachbarten (1,2,3)-Xylidine, dass sich in der That das dimethylirte *Xylidin*,



ganz ähnlich dem Dimethyl-o-toluidin verhält. Es bildet nämlich gleich dem letzteren weder durch Behandlung mit salpetriger Säure, noch mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung, ein p-Nitrosoderivat. Er ist es auch, der zuerst den Vergleich zwischen o-methylirten Toluidinen und Xylidinen anstellt und die Frage aufwirft, ob „nicht dem in der o-Stellung befindlichen Alkyl die Schuld an diesem eigenthümlichen Verhalten zuzuschreiben sei“. Das Wesentliche der Rosenstiehl'schen *Regel* findet sich also schon bei Menthon ganz klar angedeutet. Auch den *Weg*, auf dem diese Regel verallgemeinert und weiter entwickelt werden könnte, zeigt er mit ganz richtigem Blicke an: Er ist nach ihm das Studium der Xylidine von nachfolgender Constitution:



Salpetrige Säure sollte bloß mit dem Dimethylxylidin I eine Nitrosoverbindung liefern, dagegen ohne Einwirkung bleiben auf die Xylidine II und III¹⁵⁾.

Aus dem nun geschilderten Verhalten der substituirten o-Toluidine und des 1,2,3-Dimethylxylidins kann man den Schluss ziehen, dass in der That die Rosenstiehl'sche Regel, die auf den Einfluss des o-Methyls sich bezieht, eine aus den

¹⁵⁾ Ganz der Regel entsprechend bildet das Xylidin I mit Natriumnitrit ein Nitrosodimethylxylidinechlorhydrat, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 563.

Erscheinungen abgeleitete Gesetzmässigkeit darstellt. Und die Fragen liegen nahe, erstens: ob dieser Einfluss nur eine spezifische Eigenschaft des Methyls ist; und zweitens: ob diese Wirkung der o-Substituenten nur in den Toluidinen resp. Xylidinen oder auch in anderen Fällen zum Ausdruck kommt. Was die erste Frage betrifft, so können wir auf die Bemerkungen Weinberg's¹⁶⁾ verweisen, nach welchem auch das o-Methoxydimethylanilin und das o-Methoxymonomethylanilin sich ganz analog dem Dimethyl-, beziehungsweise Monomethyl-o-toluidin verhalten. Die dimethylirte Base soll z. B. weder Nitrosoverbindungen, noch Triphenylmethanfarbstoffe bilden. Was die zweite angeht, so können wir (wenn auch dabei der Einfluss der o-Substituenten ein etwas anderer ist) das Verhalten der einmal bzw. zweimal o-substituirtten Säuren, Nitrile, Chinone u. s. w. anführen. In diesen soll die Einengung durch o-Substituenten die Verminderung der Reaktionsfähigkeit der zwischen ihnen eingeschlossenen Carbonyl-, Nitril- resp. Chinongruppe zur Folge haben. Bei den Säuren wird unter Anderem die Esterificirungsfähigkeit¹⁷⁾ geschwächt oder gar gelähmt, die Nitrile¹⁸⁾ erweisen sich als unfähig, in Imidoäther überzugehen und bei den Chinonen¹⁹⁾ wird je nach der Anzahl der o-Substituenten die Oximbildung vermindert bzw. ganz verhindert.

Unzweifelhaft besteht eine tiefgehende Analogie zwischen dem Verhalten dieser Körper und dem der alkylirten o-Toluidine, wenn auch das sie vereinigende Band fehlt. Und so würde sich die Rosenstiehl'sche Regel als ein specieller Fall einer allgemeinen Gesetzmässigkeit erweisen. Die Ursache aller dieser Erscheinungen ist, wie es Victor Meyer zuerst bei den o-substituirtten Carbonsäuren ausgesprochen hat, wahrscheinlich in den räumlichen Verhältnissen der Moleküle zu suchen.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 307.

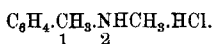
¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 510 ff.

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2917.

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3315; **27**, 217.

Experimenteller Theil.**Salze des Methyl-o-toluidins.**

Salze des Methyl-o-toluidins sind bis jetzt noch nicht beschrieben. Wir versuchten festzustellen, ob sich die alkylirten o-Toluidine analog den Alkylanilinen, welche nach den damals vorliegenden Untersuchungen keine salzsauren Salze zu bilden vermögen, verhalten oder nicht. Es stellte sich heraus, dass Monomethyl-o-toluidin leicht in ein schön krystallisirendes Chlorhydrat umgewandelt werden kann²⁰⁾.

Salzsaures Monomethyl-o-toluidin,

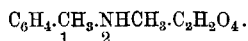
Beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base scheidet sich nach wenigen Augenblicken ein weisser Krystallbrei aus, welcher abfiltrirt, gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, in derben Prismen erhalten wurde. In Alkohol ist das salzsaure Salz selbst in der Kälte leicht löslich, hingegen schwer löslich in Aether. Wenn man eine heissgesättigte alkoholische Lösung des Salzes mit Aether bis zum Auftreten einer schwachen Trübung versetzt, letztere mit einigen Tropfen Alkohol wieder zum Verschwinden bringt und das Ganze einige Stunden der Ruhe überlässt, so scheidet sich der Körper in langen, diamantglänzenden, zu Büscheln vereinigten Prismen ab, welche an der Luft leicht zerfliessen. Das trockne Salz wurde in Wasser gelöst, das Monomethyl-o-toluidin durch Zusatz von reinem Alkali abgeschieden, mit Wasserdämpfen abgetrieben und das Chlor im Rückstande nach dem Ansäuern mit reiner Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt.

²⁰⁾ In einer inzwischen erschienenen Abhandlung von R. Scholl und R. Escalles (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3134, vom December 1897) wurden die bis dahin als nicht existenzfähig betrachteten salzsauren Salze des Mono- und Dimethylanilins beschrieben. Unsere Untersuchungen über die Salze des Monomethyl-o-toluidins waren schon Ende Mai 1897, also einige Monate vor dem Erscheinen dieser Abhandlung, beendet.

0,3372 g gaben 0,3073 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{12}NCl$	
Cl	22,51	22,53

Saures oxalsaures Monomethyl-o-toluidin,



Ein Molekül Monomethyl-o-toluidin, in Alkohol gelöst, wird mit etwas mehr als einem Molekül einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure versetzt. Beim Verdunsten scheidet sich ein weisses Krystallmehl ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether erhält man kleine, perlmutterglänzende Blättchen. Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit Natronlauge versetzt, das abgeschiedene Methyl-o-toluidin mit Wasserdämpfen abgetrieben und in der warmen, sauren Lösung die Oxalsäure mit Kaliumpermanganat bestimmt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{13}NO_4$	
Oxalsäure	42,65	42,78

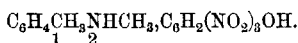
Oxalsaures Monomethyl-o-toluidin,



Die Bildung ist ganz entsprechend dem vorigen Salz. Auch die Analyse wird ebenso ausgeführt. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether erhält man es in kleinen, weissen Krystallen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{24}N_2O_4$	
Oxalsäure	27,09	27,15

Pikrat des Monomethyl-o-toluidins,



5 g Monomethyl-o-toluidin und 9,5 g reine Pikrinsäure werden in heissem Alkohol gelöst und die Lösung verdunsten gelassen. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol wird es in grossen, gelbgefärbten Prismen erhalten.

0,2102 g gaben 30,9 ccm feuchtes Stickgas bei 13° und 709 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}N_4O_7$	
N	16,03	16,16

Auch das *Sulfat* entsteht äusserst leicht in Form eines weissen Krystallbreies beim Versetzen von Monomethyl-o-toluidin mit Schwefelsäure und Abkühlen des Gemisches. Dieses Salz, ebenso wie die *Brom-* und *Jodhydrate*, wurden nicht weiter untersucht.

Nitroderivate des Monomethyl-o-toluidins.

Man löst 30 g Monomethyl-o-toluidin in 600 g Schwefelsäure, kühlt die Lösung mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz ab und lässt, wenn die Temperatur auf etwa -5° gesunken ist, langsam aus einem Scheidetrichter ein Gemisch von

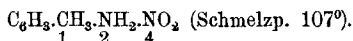
24 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40
und 90 g concentrirter Schwefelsäure

zufließen. Nach einiger Zeit giesst man vorsichtig in mit Eis gekühltes Wasser, filtrirt von Unreinigkeiten ab, verdünnt auf etwa fünf Liter und neutralisirt mit Soda, indem man die Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken möglichst niedrig hält. Der ausgeschiedene Nitrokörper wird abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Pressen und Trocknen erhält man circa 39 g Rohproduct. Wird das Gemisch, welches zwei isomere Nitrokörper enthält, mit heissem Alkohol behandelt, so gehen beide leicht in Lösung.

Beim Erkalten scheidet sich zunächst ein schön krystallisirtes Product vom Schmelzp. 107° aus. Die durch Einengen der Mutterlaugen erhaltenen Fractionen schmelzen bei 105° und 94° . Wird die letzte alkoholische Mutterlauge auf dem Wasserbade abgedampft, so hinterbleibt ein kleiner Rest einer flüssigen Masse, welcher nach mehrstündigem Stehen zu einem rothgefärbten Krystallbrei erstarrt. Nach dem Pressen und Trocknen auf Thon erhält man einen gelben, bei circa 40° schmelzenden Körper. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet

er hellgelbe Nadeln; diese sind aber von deutlich rothgefärbten Körnchen durchsetzt. Die ersteren schmelzen bei 48°, während die letzteren, wie das zuerst Ausrystallisirte, einen Schmelzpunkt von 107° zeigen. Behandelt man das Gemisch mit wenig Alkohol in der Kälte, so geht das niedriger Schmelzende spielend leicht in Lösung. Man filtrirt ab und erhält beim Verdunsten des Filtrates das Isomere in reiner Form.

Methylierung des 4-Nitrotoluidins,



10 g Nitrotoluidin werden mit 13 g Jodmethyl, 3 g Natronhydrat und etwa 15 ccm absolutem Methylalkohol im Einschmelzrohre auf 120° während etwa acht Stunden erhitzt. Nach beendigter Reaction wird der Alkohol abgedampft und das Natriumjodid und überschüssiges Natriumhydroxyd mit Wasser entfernt. Es entsteht hierbei ein Gemisch von Mono- und Dimethyl-o-nitrotoluidin. Zur Reindarstellung wird auf folgende Weise verfahren:

4 g des Gemisches der alkylirten Nitrotoluidine werden in concentrirter Salzsäure gelöst und mit so viel Wasser versetzt, dass beim Abkühlen keine Ausscheidung stattfindet. Dann lässt man zu dieser Lösung unter guter Kühlung eine Natriumnitritlösung zufließen, bis Jodstärkepapier gebläut wird. Es scheidet sich das Nitrosamin in hellgelben Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Ligroin wird es in schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten. Es schmilzt in dieser Form bei 95°.

Die durch Filtration vom Nitrosamin getrennte Flüssigkeit liefert nach Zusatz von Soda die Dimethylverbindung, welche weiter unten beschrieben werden soll.

Nitrirung des Acetmonomethyl-o-toluids.

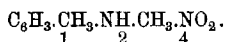
3 g Acetmonomethyl-o-toluid wurden in 12 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit einer Mischung von

1,7 g Salpetersäure, spec. Gew. 1,40 } 0°
 und 3,4 g concentrirter Schwefelsäure }

versetzt. Nach einiger Zeit giesst man auf zerkleinerte Eisstücke, worauf bald die krystallinische Ausscheidung der Acetylnitroverbindung beginnt. Man filtrirt, wäscht aus und presst auf Thon ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es in schwach gelbgefärbten Blättchen erhalten, welche bei 119° schmelzen.

Das Acetyl wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure abgespalten und die durch Wasser verdünnte Lösung mit Soda alkalisch gemacht. Den sich ausscheidenden Nitrokörper filtrirt man ab und krystallisirt ihn aus Alkohol oder Ligoïn um. So erhält man schöne Blättchen oder Nadeln. Schmelzp. 107,5°.

Die Identität der Schmelzpunkte der nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Nitrokörper, ihrer Nitrosamine und Acetylderivate zwingt zur Annahme, dass auf allen drei Wegen das gleiche Product entsteht. Aus der zweiten Darstellungsweise ergibt sich ohne Weiteres dessen Constitution:



1,2,4-Nitromonomethyl-o-toluidin ist schon in der Kälte leicht löslich in Aceton, Chloroform und Aether, hingegen schwer löslich in kaltem Ligoïn und Alkohol. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren der noch mit dem bei 48° schmelzenden Körper verunreinigten Fractionen aus Alkohol wird es in constant bei 107,5° schmelzenden Krystallen erhalten. Aus Alkohol bildet es schön roth gefärbte, glänzende, langgestreckte Blättchen, während es aus einer heissen Ligoïnlösung in mehreren Centimeter langen, hellgelben Nadeln anschießt. Es ist eine schwache Base; mit Säuren bildet es gut krystallisirte Salze, welche aber leicht dissociiren. Hinzuweisen ist hier noch auf die auffallende Thatsache, dass das *Nitromonomethyl-o-toluidin* den gleichen Schmelzpunkt zeigt, wie das nichtmethylirte Product.

I. 0,3371 g gaben 51,25 ccm feuchtes Stickgas bei 13° und 706 mm Druck.

II. 0,1876 g gaben 29,38 ccm feuchtes Stickgas bei 14° und 708 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_{10}N_2O_2$	I.	II.
N	16,91	16,65	17,12

Salze des 1,2,4-Nitromonomethyl-o-toluidins.

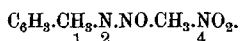
Chlorhydrat, $C_6H_3.CH_3.NH.CH_3.NO_2.HCl$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des Nitrokörpers als weisse, krystallinische Masse. In schönen Krystallblättchen fällt es beim Abkühlen einer concentrirten, heissen, salzsauren Lösung der Base aus. Durch Wasser wird es sofort, durch Liegen an der Luft nach einiger Zeit in die Componenten zerlegt.

0,1491 g gaben nach Carius 0,1071 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}N_2O_2Cl$	
Cl	17,51	17,76

Das *Pikrat*, $C_6H_3.CH_3.NHCH_3.NO_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, durch Vermischen von alkoholischen Lösungen der Componenten und wiederholtes Umkrystallisiren bereitet, stellt compacte, rothgefärbte Prismen dar.

Nitrosonitromethyl-o-toluidin,



Es entsteht bei der Behandlung der salzsauren Lösung des reinen Nitromethyltoluidins oder des Methylirungsgemisches mit Natriumnitrit in der Kälte. Aus Alkohol oder Ligroïn liefert es schwach gelbgefärbte Nadeln, welche bei 95° schmelzen. Löslich in Alkohol, Ligroïn, Aether und Eisessig, auch in concentrirter Salzsäure unter theilweiser Zersetzung in den Nitrokörper. Aus Eisessig wird es durch Verdünnen mit Wasser als fast weisse Masse erhalten und es kann daher dieses Verhalten zur Reinigung des anfangs stark gelbgefärbten Roh-

productes verwendet werden. Wenn man eine Probe mit Phenol in siedendem Wasser fünf bis zehn Secunden erwärmt, unter Wasserkühlung einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugeibt, wieder zehn Secunden in siedendem Wasser erhitzt, so tritt beim Verdünnen mit Wasser und nachherigem Uebersättigen mit Natronlauge eine rein blaue Färbung auf.

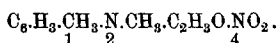
Ein Versuch, die Verbindung nach der Fischer-Hepp'schen Methode umzulagern, schlug fehl. Durch alkoholische Salzsäure findet schon in der Kälte eine Abspaltung der Nitroso-gruppe statt. Diese Thatsache steht im Einklang mit einer von Max Callam²¹⁾ gemachten Beobachtung über die Unfähigkeit des Nitroäthyl-o-toluidinnitrosamins in die im Kern nitrosirte Verbindung überzugehen.

I. 0,1042 g gaben 20,40 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 707 mm Druck.

II. 0,1466 g gaben 28,80 ccm feuchtes Stickgas bei 11° und 704 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_9N_3O_3$	I.	II.
N	21,59	21,55	21,62

Acetnitromethyl-o-toluid,



2 g Nitromethyltoluidin werden in Eisessig gelöst und mit 1 g Essigsäureanhydrid im Oelbade zum gelinden Sieden erhitzt. Das Product wird in Wasser gegossen und mit Ammoniak vollständig ausgefällt. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, hingegen schwer in verdünntem Alkohol. Aus einer heissen Lösung des letzteren scheidet es sich in gelben Blättchen ab. Schmelzpt. 119°. Dasselbe Product entsteht auch bei der Nitrirung des Acetmonomethyl-o-toluids.

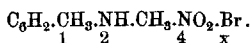
I. 0,0700 g gaben 8,8 ccm feuchtes Stickgas bei 13° und 704 mm Druck.

II. 0,1066 g gaben 13,1 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 704 mm Druck.

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, Ref. 604; Journ. chem. Soc. 1895, 246.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{10}N_2O_5$	I.	II.
N	13,50	13,73	13,48

Bromnitromethyl-o-toluidin,

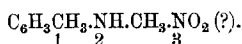


5 g Nitromethyl-o-toluidin werden in Eisessig gelöst und mit 5 g Brom unter Kühlung versetzt. Nach einigem Stehen beginnt die Abscheidung des bromwasserstoffsäuren Salzes. Beim Eingiessen in Wasser fällt die freie Base aus. Aus Alkohol und Ligroin erhält man sie in braungelben Nadeln; Schmelzpunkt 133°.

0,1237 g gaben nach Carius 0,0953 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9N_2O_4Br$	
Br	32,63	32,76

Monomethylnitro-o-toluidin,



Dieses Nitroderivat entsteht in äusserst geringen Mengen neben dem 1,2,4-Nitromonomethyl-o-toluidin bei der Nitrirung in der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure. Aus 50 g Monomethyl-o-toluidin wurden nur circa 0,2 g des bei 48° schmelzenden Körpers erhalten. Da es unfähig ist, die m-Diaminreaction zu geben und sich verschieden erweist sowohl vom 1,2,4-Nitromethyltoluidin, als auch vom 1,2,5-Nitroderivat (Schmelzp. 137°) und mit Eisenchlorid eine rothe Färbung zeigt, so kommt ihm wahrscheinlich obige Formel zu.

0,1038 g gaben 16,10 ccm feuchtes Stickgas bei 14° und 712 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}N_2O_3$	
N	16,91	17,05

1,2,3-Nitrotoluidin.

Darstellung. Die Darstellung des o-Nitrotoluidins ist eine ziemlich unbequeme Operation. Die Nitrirung des Acet-

toluids²²⁾ liefert nur geringe Ausbeuten, da die isomere p-Verbindung in vorwiegender Menge entsteht und die Methode von R. Nietzki und Pollini: Abspaltung der Sulfogruppe in der o-Nitrotoluidinsulfonsäure, ist insofern unangenehm, als die Abspaltung nur unter Druck in geschlossenen Röhren vor sich geht.

Es lässt sich die Darstellung erleichtern, wenn man die Abspaltung der Sulfogruppe durch Erhitzen mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration ohne Druck vornimmt.

R. Nietzki und Th. Benkiser²³⁾ haben, angeregt durch die Leichtigkeit der Ueberführung der acetylierten Amine in Nitrokörper, das Verhalten der acetylierten Amidosulfonsäuren gegenüber Salpetersäure untersucht. Dabei fanden sie, dass bei der Nitrirung der Acetylsulfanilsäure sowohl, als auch bei der Acetyl-o-toluidin-p-sulfonsäure die Nitrogruppe in m-Stellung zur Sulfo- und in o-Stellung zum Amid tritt. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren im Rohre spalteten sie die Sulfo-Gruppe ab.

Nietzki und Pollini gelang es nicht, die Nitrosulfonsäure direct abzuscheiden. Sie schreiben²⁴⁾: „Die auf Eis gegossene Mischung schied selbst bei längerem Stehen die Nitrosulfonsäure nicht ab, es musste daher zur Darstellung eines Kalk- oder Barytsalzes Zuflucht genommen werden.“ Aus den concentrirten Lösungen des Kaliumsalzes scheiden Mineralsäuren die freie Sulfosäure in hellgelben Nadelchen ab.

Wir haben beobachtet, dass sich unter gewissen Bedingungen die freie Nitrosulfonsäure leicht aus dem Nitrirungsgemisch *direct isoliren* lässt. Es soll im Folgenden die Darstellung der „freien Nitrosulfonsäure“ beschrieben werden.

²²⁾ Lellmann und Würthner, diese Annalen **228**, 240.

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 294; **21**, 3220; **23**, 138.

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 138.

gewöhnliche Schwefelsäure hinzu. Unter guter Kühlung nitriert man mit einer Mischung von

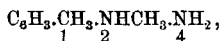
13,1 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40
und 26 g concentrirter Schwefelsäure

und verdünnt nach beendigter Nitrirung mit 56 ccm Wasser.

Man giesst in einen mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben und erhitzt, wenn vollständige Lösung eingetreten ist, noch eine halbe Stunde zum gelinden Sieden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt. Das Reactionsproduct kann auch der fractionirten Fällung unterworfen werden. Giebt man zunächst wenig Wasser hinzu, so fällt schmutzigbraun gefärbtes Nitrotoluidin aus, während bei weiterem Zusatze von Wasser das ausfallende Product schön gelb ist und durch mehrmalige Krystallisation rein erhalten wird. Vortheilhafter ist es aber, direct alles niederzuschlagen und das erhaltene Rohproduct mit Wasserdampf zu destilliren. Die Base geht ziemlich leicht mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich im Destillat in langen, feinen, hellgelben Nadeln ab. Auf Thon abgepresst zeigt sie den Schmelzpt. 95°. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man das 1,2,3-Nitrotoluidin ganz rein.

Derivate des 1,2,4-Nitromonomethyl-o-toluidins.

m-Methyltoluylendiamin,



bildet sich aus dem 1,2,4-Nitromethyl-o-toluidin durch Reduction mit Zinn oder Zinkstaub. Der Reductionsflüssigkeit entzieht man das Diamin mit Aether und reinigt durch Destillation oder durch Ueberführen in das Sulfat, das in schön weissen, derben Krystallen erhalten werden kann.

Die freie Base stellt ein bei 273° siedendes, farbloses Oel dar, das sich rasch braun färbt und nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Als m-Diamin erweist es sich durch die Chrysoïdinbildung und das Vermögen, in Toluylenblau und Toluylenroth überzugehen. Gegen Formaldehyd verhält es sich

wie das nichtmethyilirte m-Toluyldiamin und bildet, gleich diesem, einen Akridinfarbstoff.

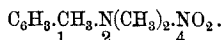
0,1948 g gaben 36,4 ccm feuchtes Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.

0,2478 g gaben 46,5 ccm feuchtes Stickgas bei 17° und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_{12}N_2$	I.	II.
N	20,64	20,48	20,45

Methyltoluylenblau bildet in Form des Chlorhydrates kupferbraune, metallisch glänzende Blättchen und ist in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich.

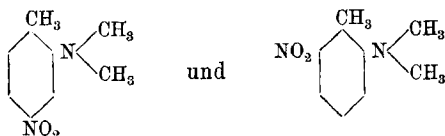
1,2,4-Nitrodimethyl-o-toluidin,



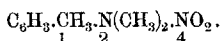
20 g Dimethyl-o-toluidin werden in 400 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung mit einem Gemisch von

15 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40
und 60 g concentrirter Schwefelsäure

nitriert. Die Temperatur steigt hierbei auf höchstens + 4°. Nach einigem Stehen giesst man in durch Eis gekühltes Wasser und macht hierauf mit Soda alkalisch. Der gebildete Nitrokörper scheidet sich als fein vertheiltes Oel aus und wird durch Ausäthern gewonnen. Nach dem Verdunsten des mit Kaliumcarbonat getrockneten Aethers hinterbleibt es als ein gelb gefärbtes Oel, das selbst bei mehrstündigem Stehen in einer Kältemischung bei — 18° nicht zum Erstarren zu bringen war. Es destillirt unter theilweiser Zersetzung bei 280°. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf. Durch Reduction entsteht ein Diamin, welches alle Reactionen der m-Diamine zeigt. Da durch diese Reaction die m-Stellung der beiden Amide zu einander festgestellt ist, können nur folgende zwei Formeln für den Körper in Betracht kommen:



Zur definitiven Entscheidung wurde 1,2,4-Nitrotoluidin methyliert und die entstandene dimethylirte Base ins Chlorhydrat, das in schönen, gelben Blättchen krystallisirt, übergeführt. Letzteres schmilzt bei 192° und erweist sich als identisch mit dem salzsauren Salz der durch Nitriren von Dimethyl-o-toluidin gewonnenen Verbindung. Diese ist demnach 1,2,4-Nitrodimethyl-o-toluidin,



0,1876 g gaben 25,8 ccm feuchtes Stickgas bei $14,5^{\circ}$ und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$	
N	15,59	15,27

Durch Reduction geht der Nitrokörper in 1,2,4-Dimethyltoluylendiamin, ein gelb gefärbtes Oel, über.

Sulfonsäuren des Monomethyl-o-toluidins.

Sulfonsäuren des Monomethyl-o-toluidins sind bis jetzt weder näher beschrieben noch analysirt worden. Allerdings ist in einem Patente²⁵⁾ über die Darstellung von alkylirten Amidokresolen auch eine Sulfonsäure erwähnt, die beim Schmelzen mit Kali in ein Monoalkylamidokresol übergeht. Der Patentliteratur entnimmt man ferner, dass die Sulfonsäuren der monoalkylirten o-Toluidine mit alkylirten Diamidobenzhydrolen²⁶⁾ condensirt, nach der Oxydation der entstandenen Leukobasen blaue Farbstoffe der Diphenyl-o-tolylmethanreihe bilden.

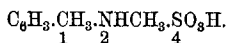
Wir gelangten nach drei verschiedenen Methoden zu Sulfonsäuren des Monomethyl-o-toluidins, nämlich erstens: durch

²⁵⁾ D. R. P. 69 596, 48 151, 44 792.

²⁶⁾ F 9921. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. P. A. vom 7. December 1896, ausgelegt am 1. November 1897.

Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure, zweitens: durch Erhitzen mit Monohydrat auf 180°, drittens: durch Sulfurirung der Acetylverbindung und Verseifung der entstandenen acetylirten Sulfonsäure.

1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure,



In einem mit Steigrohr, Thermometer und Tropftrichter versehenen Kolben werden 90 g rauchende Schwefelsäure von etwa 20 pC. Anhydridgehalt unter kräftigem Schütteln allmählich mit 20 g reinem Monomethyl-o-toluidin versetzt. Die heftige Reaction mässigt man durch Kühlung mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz und hält die Temperatur zwischen 20° und 30°. Nachdem alle Base zugeflossen ist, erwärmt man auf dem Wasserbade so lange auf 50°, bis eine herausgenommene Probe mit Natronlauge versetzt keine Trübung mehr giebt. Giesst man das Reaktionsgemisch auf Eis, so scheidet sich in kurzer Zeit der grösste Theil der Säure als weisser Krystallbrei aus. Man filtrirt die Sulfonsäure ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach und erhält nach einmaligem Umkrystallisiren das analysenreine Product in schönen Krystallen. Aus dem Filtrat wird die allerdings nicht mehr in beträchtlicher Menge vorhandene Sulfonsäure gewonnen, indem man mit Baryumcarbonat neutralisirt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und die Lösung des Baryumsalzes zur Krystallisation eindampft.

Eigenschaften. Aus heissem Wasser krystallisirt die freie Sulfonsäure in prachtvollen Blättchen oder Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten und selbst beim Erhitzen auf 180° ihr Aussehen nicht verändern. In Alkohol und den meisten organischen Solventien ist sie unlöslich. Durch schmelzendes Kali geht sie in ein Amidokresol über. Mit Bleisuperoxydpaste und etwas Essigsäure versetzt, tritt in der wässrigen Lösung der Sulfonsäure eine intensive, blaue Färbung auf. 100 Theile Wasser von 15° lösen 1,76 Theile der Säure.

- I. 0,1515 g gaben 0,2663 CO_2 und 0,0773 H_2O .
 II. 0,1950 g „ 0,2266 BaSO_4 .
 III. 0,1194 g „ 10,5 ccm feuchtes Stickgas bei 13,5° und 704 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NSO}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47,73	47,92	—	—
H	5,48	5,73	—	—
S	15,94	—	15,97	—
N	6,98	—	—	7,01

6,644 g einer bei 15° gesättigten Lösung enthielten 0,1144 g Säure:
 100 Theile Wasser von 15° lösen 1,76 Theile der Säure.

Das *Natriumsalz* entsteht durch Neutralisation der freien Sulfonsäure mit Soda oder durch Umsetzung aus dem Baryumsalz. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser, löslich in Aether, Aceton, Ligroin und Alkohol. Aus verdunstendem Aether hinterbleibt es in weissen Nadelchen. Das beste Krystallisationsmittel ist absoluter Alkohol. Es krystallisirt aus einer heissen Lösung des letzteren in schön weissen, kleinen Blättchen aus.

Zur Analyse wurde das bei 110° getrocknete Salz verwendet.

0,2061 g gaben 0,0648 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSO}_3\text{Na}$	Gefunden
Na	10,33	10,22

Baryumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NHCH}_3\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, wird in kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten.

Acetylrung des Baryumsalzes der 1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure. Das Verhältniss der durch Sulfurirung des Methyl-o-toluidins einerseits, seiner Acetylverbindung andererseits erhaltenen Sulfonsäuren aufzuklären, war der Zweck dieses Versuches.

Acetmonomethyl-o-toluidinsulfonsaures Baryum. 5 g des scharf getrockneten Baryumsalzes der 1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure werden mit etwa 2 g Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es hinterbleibt eine weisse, klebrige Masse. Der Rückstand wird in Wasser

gelöst, zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids gekocht und zur Vertreibung aller Essigsäure unter Zusatz von Alkohol mehrmals zur Trockne verdampft. Nachdem man das Rohproduct durch Abpressen auf Thon von harzigen Bestandtheilen befreit hat, reinigt man es durch Krystallisation aus heissem Wasser. Aus einer langsam verdunstenden, wässrigen Lösung erhält man das Baryumsalz in gut ausgebildeten, flachen Prismen, welche nach Form und Aussehen dem auf andere Weise entstandenen gleichen.

0,3004 g gaben bei 120° 0,0259 H₂O.

0,2744 g (wasserfrei) gaben 0,1023 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₁₁ S ₂ Ba	
H ₂ O	7,08	8,58
	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₈ S ₂ Ba	
Ba	22,01	21,92

Eine Löslichkeitsbestimmung dieses Salzes in Wasser von 20° ergab:

0,5625 g einer bei 20° gesättigten, wässrigen Lösung enthielten

0,1799 g wasserfreies Salz. Hieraus berechnet sich, dass

100 Theile einer solchen Lösung 31,98 Theile Salz enthalten.

Das so dargestellte Baryumsalz der 1,2,4-Acetylmonomethyl-o-toluidinsulfonsäure stimmt, wie später gezeigt wird, mit dem durch Sulfurirung des Acetylmethyl-o-toluidins erhaltenen in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen überein.

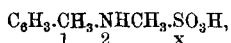
Sulfurirung mit Schwefelsäuremonohydrat.

Ein Theil Monomethyl-o-toluidin wird mit drei Theilen Schwefelsäuremonohydrat in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben etwa zehn Stunden auf 180—210° erhitzt. Nach beendigter Reaction giesst man in Wasser und sättigt die saure Lösung mit Barythydrat ab. Alsdann wird filtrirt²⁷⁾ und

²⁷⁾ Der Niederschlag von Baryumsulfat enthält neben freiem Monomethyl-o-toluidin in geringer Menge eine Base, die vielleicht ein symmetrisches Dimethyltoluidin ist.

nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure die beim Eindampfen sich roth färbende Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Die auf ein kleines Volumen eingeeengte Flüssigkeit erstarrt nach längerem Stehen zu einem dicken Krystallbrei des Baryumsalzes einer Sulfonsäure.

Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure,



wird aus dem rohen Baryumsalz durch Zersetzen mit der theoretischen Menge Schwefelsäure und mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in feinen, weissen Nadelchen erhalten. Mit Bleisuperoxydpaste giebt sie eine rothviolette Färbung. 100 Theile Wasser von 15° lösen 3,498 Theile der Säure. Sie ist also doppelt so leicht löslich als die 1,2,4-Sulfosäure. Sie krystallisirt ohne Krystallwasser.

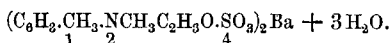
6,7399 g einer bei 15° gesättigten Lösung enthielten 0,2278 g Säure.
0,1044 g gaben 0,1264 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NSO}_3$	
S	15,94	16,19

Das *Baryumsalz*, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\cdot\text{NHCH}_3\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, ist in Wasser sehr leicht löslich; es konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Sulfurirung des Acetmonomethyl-o-toluids.

20 g Acetmonomethyl-o-toluid werden langsam unter Wasserkühlung in 60 g rauchende Schwefelsäure von 20 pC. Anhydridgehalt eingetragen und zur Vollendung der Sulfurirung etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf giesst man in kaltes Wasser und neutralisirt mit Baryumcarbonat. Eine Abspaltung des Acetyls tritt unter diesen Umständen nicht ein. Nach dem Einengen des Filtrates und mehrmaliger Krystallisation des zuerst ausgeschiedenen Rohproductes wird das Baryumsalz analysenrein erhalten.

Baryumsalz,

Aus einer heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es in glasglänzenden, flachen, drei Moleküle Krystallwasser enthaltenden Prismen. 100 Theile einer bei 20° gesättigten Lösung enthalten 31,48 Theile des wasserfreien Salzes. Es stimmt also in der Löslichkeit überein mit dem Baryumsalz der Acetylsulfonsäure, welche durch Acetyliren der 1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure entsteht (100 Theile einer bei 20° gesättigten Lösung des letzteren enthalten nämlich 31,98 Theile). Aus dieser Thatsache ergibt sich die ihm zugeschriebene Constitution.

0,3348 g verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0274 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
C ₂₀ H ₃₀ N ₂ S ₂ O ₁₁ Ba		
H ₂ O	7,98	8,18

0,1723 g gaben 0,0635 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden
C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₈ S ₂ Ba		
Ba	22,01	21,67

Abspaltung des Acetyls. Das gereinigte Baryumsalz wurde mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach vollendeter Abspaltung des Acetyls der grösste Theil der überschüssigen Säure vertrieben. Das Reactionsgemisch wird in Wasser gelöst, das vorhandene Baryum mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt und die immerhin noch stark salzsaure Lösung der freien Sulfonsäure auf dem Wasserbade unter Zusatz von Alkohol eingedampft. Es bleibt in diesem Falle die Sulfonsäure als schneeweisse Masse zurück. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser stellt sie weisse, schön ausgebildete Blättchen vor.

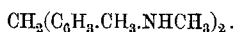
Sie krystallisirt ohne Krystallwasser, bildet Blättchen und löst sich schwer in Wasser, giebt mit Bleisuperoxyd eine

blaue Färbung und stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der 1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure überein.

Einwirkung von Salpetersäure auf die 1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure.

Bei einem Versuche, die 1,2,4-Monomethyl-o-toluidinsulfonsäure in stark schwefelsaurer Lösung bei 0° der Einwirkung von Salpetersäure zu unterwerfen, entstand eine ausgesprochene Säure, die gut krystallisirte Salze bildet, sich aber nicht als Nitrosulfonsäure erwies. Es ist uns bis jetzt wegen Mangels an Material nicht möglich gewesen, weitere Versuche für die Aufklärung der Natur dieser eigenartigen Verbindung aufzunehmen.

Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan,



Die Darstellung dieser Base ist in einem Patente²⁸⁾ erwähnt. Nach demselben wird in ein Gemisch von einem Molekül Formaldehyd und zwei Molekülen Monomethyl-o-toluidin unter Abkühlung ein Molekül Salzsäuregas eingeleitet und die Masse zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. An Stelle der Salzsäure kann man auch Schwefelsäure anwenden.

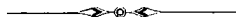
Das Reaktionsgemisch wird mit Soda alkalisch gemacht und das unangegriffene Monomethyl-o-toluidin mit Dampf abgetrieben. Die Base hinterbleibt als ein dickes Oel, welches in kurzer Zeit zu einem etwas röthlich gefärbten Krystallkuchen erstarrt. Die Base löst sich leicht in Alkohol, selbst in kaltem, hingegen schwer in Wasser. Zur Reinigung wird die concentrirte, heisse, alkoholische Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis eine Trübung eintritt, dann lässt man die Mischung langsam erkalten. In kurzer Zeit scheidet sich das Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan in feinen Krystallblättchen ab, welche rasch etwas gelblich werden und beim längeren Liegen in

²⁸⁾ Gnehm und Schmidt, Amerik. Patent Nr. 488 430. Auramin aus Dimethyldiamido-o-ditolylmethan D. R. P. 67 478.

feuchtem Zustande an der Luft ziemlich starke Blaufärbung annehmen. Aus einer wässrigen Lösung schiesst die Base in ziemlich grossen, langgestreckten, aber immer stark rothviolett gefärbten Blättchen an. Der Schmelzpunkt liegt bei 87°.

0,1747 g gaben 18,1 ccm feuchtes Stickgas bei 17° und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{22}N_2$	
N	11,02	11,28



(Geschlossen am 16. December 1898.)