

### Einwirkung von Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Azobenzol-alphanaphtol zu einer prachtvoll violetten Flüssigkeit, und nach längerem Digeriren auf dem Wasserbade fällt auf Zusatz von Wasser ein schmutzig violettschwarzes Pulver aus, wahrscheinlich eine Sulfosäure, welches man durch Waschen mit Wasser und Decantiren von überschüssiger Schwefelsäure befreit. Durch Auskochen des Niederschlages mit Wasser und Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man eine spröde Harzmasse, die sich sehr leicht in Wasser mit tief rothgelber Farbe löst und Seide oder Wolle schön orangeroth färbt. Sie löst sich in Alkalien und wird durch Säuren gefällt.

Ich habe sie noch nicht krystallinisch oder von constantem Schmelzpunkt erhalten können und deswegen noch keine Analyse davon ausgeführt. Ich gedenke jedoch in der nächsten Zeit darauf zurückzukommen. Sie wird wahrscheinlich identisch oder wenigstens isomer mit der von Prof. Hofmann vor Kurzem untersuchten Verbindung sein. Unzweifelhaft verfährt man indessen besser, wenn man damit anfängt das Alphanaphtol in die Sulfosäure überzuführen und dann auf diese das Diazobenzol einwirken lässt, als wenn man die bereits fertig gebildete Verbindung mit Schwefelsäure behandelt. Im letzteren Falle übt die Schwefelsäure eine tiefergreifende Wirkung, ein grosser Theil der Naphtolverbindung wird zerlegt und es wird nicht nur die Ausbeute wesentlich verringert, sondern auch die Reinigung der Säure ausserordentlich erschwert.

#### 400. Alonzo L. Thomsen: Ueber Mono- und Dimethyltoluidin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLI.)

(Eingegangen am 15. August.)

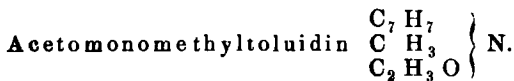
Die gute Ausbeute an Monomethylanilin, welche nach Professor Hofmanns<sup>1)</sup> Versuchen bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Anilin erhalten wird, weist natürlich auch zur Darstellung der entsprechenden Toluidin-Verbindung auf das genannte Agens hin.

Das Chlormethyl wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in reinen Methylalkohol bei Gegenwart von Chlorzink bereitet. Das Gas passirte einige Flaschen mit Natronlauge, dann Wasser, endlich Schwefelsäure und gelangte so gereinigt und getrocknet in das vorgelegte Toluidin. 350 Gr. reines Paratoluidin wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt, durch welchen Wasserdampf strich, so dass die Temperatur desselben hoch genug gehalten werden konnte, um das Erstarren des Toluidins und eine Verstopfung der Röhre zu ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 594.

meiden, aber doch auch hinreichend niedrig genug, um das verflüchtigte Toluidin zu condensiren. Nach Verlauf von  $2\frac{1}{2}$  Stunden begannen sich reichliche Mengen von Chlormethyl aus der Mündung des Kühlers zu entwickeln; die Operation wurde nunmehr unterbrochen.

Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Aether ausgeschüttelt und ein Rückstand von 181 Gr. reinen Toluidinhydrochlorats erhalten, zu deren Bildung 63.7 Gr. Chlormethyl erforderlich waren. Die ätherische Lösung gab, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, 126 Gr. Toluidinsulfat, so dass in Form von Hydrochlorat und Sulfat zusammen 221.3 Gr. Toluidin wiedergewonnen wurden und folglich zur Bildung von Methyltoluidin nur 128.7 Gr. verwendet worden waren. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein basisches Oel zurück, welches mit Essigsäureanhydrid behandelt, alsbald einen starken Gehalt an Monomethyltoluidin zu erkennen gab, insofern die Temperatur der Mischung um mehr als 90 Grade stieg. Durch wiederholte Destillation wurden 137 Gr. Acetomonomethyltoluidin entsprechend 101.7 Gr. Monomethyltoluidin erhalten. Diese verlangen zu ihrer Bildung 42.4 Gr. Chlormethyl und der Rest d. h.  $63.7 - 42.4 = 21.3$  Gr. des in Wirksamkeit getretenen Chlormethyls entspricht 28 Gr. Dimethyltoluidin. Nun repräsentiren 101.7 Gr. Monomethyltoluidin 89.9 Gr. Toluidin und 28.3 Gr. Dimethyltoluidin 22.4 Gr. Toluidin, so dass  $89.9 + 22.4 = 112.3$  Gr. Toluidin methylirt worden sind. Da nun 221.3 Gr. Toluidin zurückerhalten wurden, so hätte man eigentlich 128.7 Gr. in Form von Methylderivaten gewinnen müssen. Die Differenz, d. h.  $128.7 - 112.3 = 16.4$  Gr ist offenbar während des Erhitzens im Chlormethylstrom verloren gegangen, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass das Toluidin während der ganzen Operation bei oder nahe seinem Siedepunkte gehalten wurde, und dass, um das Erstarren der verflüchtigten Base zu hindern, auch die Temperatur des Rückflusskühlers nicht unter  $50^\circ$  sinken durfte. Der so entstandene Verlust beträgt indessen weniger als 5 pCt. des angewandten Toluidins. Aus den angeführten Versuchsdaten erhellt, dass bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluidin mindestens  $3\frac{1}{2}$  Th. Monomethyltoluidin auf 1 Th. Dimethyltoluidin gebildet werden.



Dieser schöne, in farblosen Krystallen anschliessende Körper ist schwer löslich sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Aus einer Mischung von gleichen Theilen des letztgenannten Lösungsmethyle krystallisirt er in grossen, schönen Blättern, die bei  $83^\circ$  schmelzen und bei  $283$  sieden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

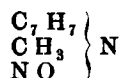
	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>10</sub>	120	73.61	73.82	74.11
H <sub>13</sub>	13	7.97	8.30	8.03
N	14	8.59	—	—
O	16	9.82	—	—
	163	100.00		

Durch Kochen der Acetverbindung mit conc. Salzsäure und Fällen des entstehenden Chlorhydrats mit Natronlauge wurde das Monomethyltoluidin als ein hellgelbes Oel von angenehm aromatischem Geruch erhalten. Es siedet constant bei 208°. Seine Reinheit wurde durch einige Analysen des Platinsalzes festgestellt.

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Pt	30.16	29.93	29.89	29.91.

#### Nitrosomethyltoluidin.

Da die Bildung eines Nitrosoderivats für eine secundäre Base charakteristisch ist, so wurde eine gut abgekühlte Lösung von Monomethyltoluidin in Salzsäure mit Kaliumnitrit versetzt. Es schied sich ein braunes Oel aus, welches bei gelindem Schütteln erstarrte. In Wasser ist die Substanz absolut unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt sie in grossen, gut ausgebildeten Prismen, welche constant bei 54° schmelzen. Die Analyse derselben gab Zahlen, welche der Formel



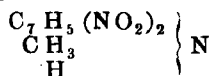
entsprechen:

	Theorie.		Versuch.			
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
C <sub>8</sub>	96	64.00	63.57	63.75	—	—
H <sub>10</sub>	10	6.66	6.64	6.87	—	—
N <sub>2</sub>	28	18.67	—	—	18.39	19.13
O	16	10.67	—	—	—	—
	150	100.00				

#### Dinitromethyltoluidin.

Noch habe ich eine Dinitroverbindung bereitet, indem ich 1 Th. Methyltoluidin in 15 Th. Eisessig löste und der Flüssigkeit rauchende Salpetersäure zusetzte. Selbst in dieser Verdünnung ist die Reaction ziemlich heftig und die Temperatur der Lösung steigt sehr erheblich. Auf Zusatz von Wasser fällt das Monomethyldinitrotoluidin als ein

krystallinischer, fester, in Wasser wenig löslicher Körper. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde es in schönen, hellrothen Nadeln erhalten, die bei 129° schmelzen. Bei 100° getrocknet und analysirt gab es Zahlen, welche zu der Formel



führen.

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>8</sub>	96	45.50	45.93	—
H <sub>9</sub>	9	4.26	4.55	—
N <sub>3</sub>	42	19.91	—	20.34
O <sub>4</sub>	64	30.33	—	—
	211	100.00		

Es löst sich leicht in Eisessig und auch in heisser Salzsäure; von beiden Lösungen scheint es indessen nicht verändert zu werden, da der Habitus und der Schmelzpunkt der Krystalle dieselben bleiben.

### Dimethyltoluidine.<sup>1)</sup>

Dimethyltoluidine sind bereits früher von Prof. Hofmann<sup>2)</sup>, und zwar auf einem sehr interessanten Wege gewonnen worden, nämlich durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid in verschlossenen Röhren auf 220—230°. Es liess sich bei der Darstellung auf diesem Wege die Bildung von zwei, wenn nicht von allen drei möglichen Modificationen erwarten; in der That wurden stets zwei distincte Dimethyltoluidine erhalten, die sich deutlich in Siedepunkt und Geruch

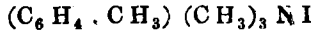
<sup>1)</sup> Bei den von dem Verf. citirten Versuchen über die Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid wurde ein bei 186° siedendes Dimethyltoluidin, welches ich damals als einem der flüssigen Toluidine zugehörig aussprach. Nach Vergleichung mit einer kleinen, noch in meiner Sammlung befindlichen Probe dieser Substanz mit der von Hrn. Thomsen dargestellten Dimethylbase halte ich dieselbe für das Dimethylderivat des Orthotoluidins. Die kleine Differenz in den beobachteten Siedepunkten (188 und 186°) möchte auf Rechnung verschiedener Thermometer oder verschiedener Beobachtungsbedingungen zu schreiben sein. Dies scheint um so wahrscheinlicher, als sich zwischen den Siedepunkten des von Hrn. Thomsen und des von mir nach derselben Methode der directen Methylierung dargestellten Dimethylderivats des Paratoluidins nahezu dieselbe Differenz ergibt. Hr. Thomsen findet 208°, mein Versuch (diese Berichte V, 711) hatte 210° ergeben. Neben dem bei 186° siedenden Dimethyltoluidin, welches im Zustande der Reinheit erhalten werden konnte, entstand bei der Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid noch ein anderes Dimethyltoluidin, welches sich aber nicht rein erhalten liess. Durch Methylierung bis hinauf zur Ammoniumbase und subsequeute Destillation der mit Silberoxyd in Freiheit gesetzten Hydroxylverbindung wurde ein Dimethyltoluidin von dem Siedepunkte 205° erhalten. Sollte dies die dem Metatoluidin entsprechende Verbindung gewesen sein? A. W. H.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 704.

unterschieden. Es schien daher von einigem Interesse zu sein, diese verschiedenen Dimethyltoluidine durch directe Methylierung der entsprechenden Toluidine zu bereiten.

#### Dimethylparatoluidin.

Durch wiederholte Behandlung des starren oder Paratoluidins mit Jodmethyl erhielt ich ohne Schwierigkeit die schöne, weisse, krystallinische Ammoniumverbindung. Einige Jodbestimmungen stellten ihre Identität und auch ihre Reinheit fest. Der Formel



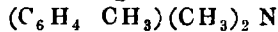
entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Jod	45.85	45.39	45.88	45.81

Zur weiteren Bestätigung wurde sie indess noch in das Platinsalz  $2[(C_6H_4, CH_3)(CH_3)_3NCl] \cdot PtCl_4$  verwandelt, welches folgende Platinprocente lieferte:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	27.73	27.63	27.58

Durch Behandlung des Trimethyltoluylammoniumjodids mit Silberoxyd und Destilliren der gebildeten Hydroxylverbindung wurde ein farbloses, durchsichtiges Amin von charakteristisch aromatischem Geruch erhalten, welches constant bei  $208^\circ$  siedete und seiner Bildungsweise nach die Zusammensetzung



besitzen musste. Durch die Analyse des schönen Platinsalzes wurden alle Zweifel beseitigt.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	28.93	29.09	29.03.

#### Dimethylorthotoluidin.

Um die Reinheit des zu diesem Versuch benutzten Toluidins vorher zu prüfen, wurde es zunächst in die Acet-Verbindung verwandelt, welche nach zwei Krystallisationen aus Wasser constant bei  $107^\circ$  schmolz. Die Acetgruppe wurde sodann durch Kochen mit concentrirter Salzsäure herausgenommen und das so erhaltene Toluidin durch wiederholte Behandlung mit Jodmethyl in die Ammoniumverbindung verwandelt. Trimethylorthotoluylammoniumjodid  $(C_6H_4, CH_3)(CH_3)_3NI$  krystallisirt in grossen, gut ausgebildeten Nadeln, die der Luft ausgesetzt, eine schwache Purpurfarbe annehmen. Die Jodbestimmung gab folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Jod	45.85	46.07.

Durch Behandlung des Jodids mit Silberoxyd und Destilliren der Hydroxylverbindung wurde Dimethylorthotoluidin als farbloses, durchsichtiges Oel von characteristischem, aromatischen Geruch erhalten, welcher sich indess deutlich von dem der entsprechenden Paraverbindung unterschied. Es siedete constant bei 183°. Dass diese Substanz wirklich Dimethyltoluidin und zwar im Zustand der Reinheit war, wurde durch die Analyse des Platinsalzes bewiesen.

	Theoria.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	28.93	28.76	28.69.

Die Schwierigkeit, Metatoluidin zu erhalten, hat mich bisher von der Bereitung der entsprechenden Dimethylverbindung abgehalten.

#### 401. Oscar Landgrebe: Ueber Cyanguanidine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLII.)

(Eingegangen am 15. August.)

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die flüchtigen organischen Basen fand Hr. Prof. Hofmann,<sup>1)</sup> dass die Basen Anilin, Toluidin und Cumidin mit Cyan Additionsproducte liefern, in denen zwei Moleculare der Basis mit einem Molecul Cyan verbunden sind. Beim Studium des im weiteren Verlaufe dieser Arbeit von ihm dargestellten Melanilins, dessen Identität mit dem aus Diphenylsulfoharnstoff dargestellten Diphenylguanidin später festgestellt worden ist,<sup>2)</sup> fand er,<sup>3)</sup> dass auch diese Base mit Cyan ein Additionsproduct liefert. Ein Molecul der Base verbindet sich mit einem Molecul Cyan zu Dicyanomelanilin oder Dicyandiphenylguanidin.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann habe ich das Verhalten des Cyan gegen Ditolylguanidin geprüft.

#### Dicyanditolylguanidin.

Leitet man durch eine abgekühlte ätherische Lösung von Ditolylguanidin Cyan, so beginnt schon während des Einleitens eine reichliche Ausscheidung von farblosen langen Nadeln des Cyankörpers, die sich besonders an der Mündung des Zuleitungsrohres ansetzen, und dasselbe leicht verstopfen. Man muss daher ein Rohr von grossem Durchmesser anwenden. Nach vollendeter Sättigung ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallnetz erstarrt. Die abfiltrirte Mutterlauge setzt nur nach längerem Stehen noch einige Krystalle ab. Zu ihrer Reinigung wird die Substanz einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXII, 129.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 937 u. 947.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXVII, 159.