

Dichlorhexamethoxyldiphenyl  $C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$  wird in gleicher Weise durch Chlorwasser erhalten. Aus Alkohol krystallisiert, bildet es farblose, sich leicht schwachröthende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.59 pCt.	17.62 pCt.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

#### 424. A. Goldschmidt: Ueber die drei isomeren Tolidine.

(Eingegangen am 17. August.)

Die eigenthümliche, bereits seit längerer Zeit bekannte Umlagerung des Hydrazobenzols durch verdünnte Säuren in Benzidin liess die Frage von Interesse erscheinen, ob nur einem in bestimmter Stellung zur vorhandenen Hydrazogruppe befindlichen Kohlenstoffatom des Benzolkerns die Fähigkeit der Benzidin-Bildung innewohne, oder ob ein jedes ohne Unterschied im Stande sei, unter Abgabe seines Wasserstoffs an die Hydrazogruppe, die Diphenylbindung zu vermitteln.

Nachdem Schulz<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass im Benzidin die Amidogruppen zur Kohlenstoffbindestelle in der 1:4. Stellung stehen, hätte man diese Stellung auch für andere aus Hydrazokörpern entstehende Benzidine erwarten können. Die Unrichtigkeit einer solchen Schlussfolgerung ergibt sich indess daraus, dass für das Parahydrazotoluol die Umlagerung in das entsprechende „Tolidin“ bekannt ist, obwohl bei diesem die Bindung der beiden Benzolkerne in der Parastellung zur Amidgruppe desshalb nicht möglich ist, weil diese Stellung bereits durch Methyl besetzt ist. Da auch das vom Orthohydrazotoluol sich ableitende Tolidin bereits beschrieben ist, so schien es zur Ergänzung der möglichen Isomeren wünschenswerth, zu versuchen, ob auch Metatoluidin durch sein Hydrazotoluol hierdurch in ein ihm entsprechendes Tolidin verwandelt werden könne.

Von den von dem flüssigen (Ortho-) Nitrotoluol sich ableitenden Azoderivaten ist nur das Hydrazotoluol<sup>2)</sup> genauer beschrieben. Aus diesem ist von Petriew das Tolidin durch Einleiten von Unterchlorigsäuregas in die ätherische Lösung und Zersetzen des entstandenen Niederschlages mittelst Alkali als eine perlmutterglänzende bei 112° schmelzende Base erhalten worden. Die Azoderivate des festen (Para-) Nitrotoluols sind von Werigo<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Nitroverbindung dargestellt und eingehender untersucht worden. Aus dem Parahydra-

<sup>1)</sup> Annalen Chem. Pharm. 174, 227.

<sup>2)</sup> Petriew, Berichte der Ges. 6, 557.

<sup>3)</sup> Werigo, Zeitschrift für Chemie 1864, 481, 722; 1865, 631; 1866, 196.

zotoluol wurde durch Einleiten von schwefliger Säure das Tolidin erhalten<sup>1)</sup>.

Ich habe die beiden erwähnten Tolidine gleichfalls dargestellt und kann die obigen Angaben bestätigen. Ich erhielt die Verbindungen jedoch leichter, indem ich die resp. Hydrazoverbindungen in Alkohol löste und sie durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in die schwefelsauren Tolidine überführte, aus denen die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den Hydrazokörpern durch ihre Salzbildung und durch die blaue Farbenreaction, die sie analog dem Benzidin, wenn auch nicht gleich schön, mit oxydirenden Substanzen, wie Eisenchlorid, Bromwasser etc., zeigen, und sind hierdurch als Tolidine charakterisirt.

Um das Ausgangsprodukt für die Darstellung des Metazotoluols, das Metanitrotoluol, zu erhalten, verfuhr ich im Grossen und Ganzen nach der von Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> angegebenen und von Lorenz<sup>3)</sup> bestätigten Darstellungsweise. Es gelang mir jedoch diese Methode in etwas zu vereinfachen. Beilstein und Kuhlberg behandeln, um die Amidgruppe des Metanitroparatolidin abzuspalten, dasselbe erst mit salpetriger, dann mit Schwefelsäure. Sie führen es so in die Diazoverbindung über, aus der sie durch Kochen mit absolutem Alkohol das Nitrotoluol abspalten. Statt dessen löste ich das Metanitroparatoluidin in wenig absolutem Alkohol, und leitete durch diese Lösung salpetrige Säure, bis beim Erkalten eine Krystallabscheidung nicht mehr zu beobachten war. Der Alkohol wurde sodann abdestillirt, und aus dem Rückstand mit überhitzten Wasserdämpfen das Nitrotoluol abgetrieben. Man erhält es dabei sehr rein, und eine Ausbeute von etwa 60 pCt., wenn reines Metanitroparatoluidin verwendet wurde. Beilstein und Kuhlberg erhielten etwa den gleichen Procentsatz.

Metaazotoluol  $C_7H_7N \text{---} NC_7H_7$ . Die Darstellung des Metaazotoluols lässt sich entweder durch Behandeln der alkoholischen Lösung des Nitrotoluols mittelst Natriumamalgam erreichen, oder besser durch Kochen mit alkoholischem Kali, da man hierbei reines Azotoluol, nicht wie bei der ersteren Methode ein Gemisch desselben mit Hydrazotoluol erhält. Das Metanitrotoluol wurde mit dem gleichen Gewicht Kali in etwa 8—10 Theilen Alkohol gelöst, die Lösung so lange gekocht, bis die zuerst dunkelrothe Farbe in braun übergegangen war, alsdann der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und endlich bei gewechselter Vorlage der Rückstand mit freier Flamme übergetrieben. Das Azotoluol geht hierbei als rothes Oel über, das, mit

<sup>1)</sup> Melms, diese Berichte 3, 549; Petriew, diese Berichte 6, 558.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 155, 23; 156, 88.

<sup>3)</sup> Ebendaselbst 172, 177.

verdünnter Salzsäure von anhaftendem Toluidin befreit, als fester Körper zurückbleibt.

Das Metaazotoluol krystallisirt in grossen, rothen Tafeln, die bei 51° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Aether zerfliesslich. Die volum. Stickstoffbestimmung wurde mit aus Aether umkrystallisirter Substanz ausgeführt und ergab N 13.19 pCt. und 13.50 pCt., berechnet 13.33 pCt.

Metahydrazotoluol  $C_7H_7NH \cdots HNC_7H_7$ . Um das Hydrazotoluol zu erhalten, wurde die Azoverbindung in alkoholischem Ammoniak gelöst, und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Filtration von dem beim Kochen ausgeschiedenen Schwefel krystallisirt aus der eingeengten Flüssigkeit das Hydrazotoluol aus. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Luft, durch die sie sich schnell in den Azokörper zurückverwandelt. Aus diesem Grunde zeigte sie keinen constanten Schmelzpunkt.

Schwefelsaures Tolidin  $\left( \begin{array}{c} C_7H_6 \cdot NH_2 \\ \vdots \\ C_7H_6 \cdot NH_2 \end{array} \right) H_2SO_4$ . Das

Metahydrazotoluol wurde in verdünntem Alkohol gelöst und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Hierbei scheidet sich langsam das schwefelsaure Tolidin in schönen, atlasglänzenden Blättchen aus, die auf ein Filter gebracht, erst mit Alkohol, dann mit wenig Wasser gewaschen werden. Das schwefelsaure Tolidin ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Die Analyse ergab

	Berechnet	Gefunden
C	54.15 pCt.	54.20 pCt.
H	6.10 -	5.81 -
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.30 -	30.97 -

Tolidin  $\begin{array}{c} C_7H_6 \cdot NH_2 \\ \vdots \\ C_7H_6 \cdot NH_2 \end{array}$ . Das schwefelsaure Salz scheidet, in

Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt, die Base in kleinen Oeltröpfchen ab, die erst in der Flüssigkeit fein suspendirt sind, dann aber zusammenbacken und sich absetzen. Aus Aether abgedunstet erhält man das Tolidin als einen breiigen Körper, der in der Kälte erstarrt, und dessen Schmelzpunkt sehr niedrig liegt. Mit Salzsäure und Salpetersäure bildet das Tolidin Salze, die jedoch nicht so schön wie das der Schwefelsäure sind. Eisenchlorid ruft eine blaue Farbenreaction hervor. Demnach zeigen die drei isomeren Hydrazotoluole die Tolidinumlagerung in gleicher Weise.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.