

**600. P. Monnet, F. Reverdin u. E. Nölting: Ueber die methy-
lirten Aniline und Toluidine und die Farbabkömmlinge derselben.**
(Eingegangen am 10. December.)

Seit langer Zeit schon ist es den Praktikern bekannt, dass nur reines Dimethylanilin eine gute Ausbeute an schönem Methylviolett liefert, während ein methyltoluidinhaltiges Rohmaterial, sei es, dass das Toluidin in dem ursprünglich angewandten Anilin enthalten gewesen, sei es, dass es sich durch Ueberhitzung aus dem Trimethylphenylammoniumchlorid gebildet, die Ausbeute herabdrückt und die Schönheit des Farbstoffes vermindert. Bis jetzt ist, unseres Wissens wenigstens, jedoch noch nicht untersucht, welche Rolle das Monomethylanilin und jedes der mono- und dimethylirten Toluidine bei der Farbstoffbildung spielen. Es schien uns demnach von einigem Interesse, diese sämtlichen Körper im Zustande der Reinheit darzustellen und jeden für sich der Oxydation zu unterwerfen. Wir erlauben uns hiermit, diese zunächst zur eigenen Belehrung unternommenen Versuche der Gesellschaft kurz mitzuteilen.

Monomethylanilin.

Dasselbe war durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus dem Methylphenylnitrosamin dargestellt, siedete constant bei 192° und enthielt weder Anilin noch Dimethylanilin.

Dimethylanilin.

Aus dem technischen Produkte sorgfältig herausfractionirt, siedet bei 192° , und krystallisirt vollständig bei Winterkälte.

Monomethylorthotoluidin.

Ist bisher noch nicht beschrieben. Wir erhielten es analog dem Monomethylanilin durch Reduction des Methylorthotolylnitrosamins mit Zinn und Salzsäure. Das Orthotoluidin war nach Bindschädler's Methode ¹⁾ mit Oxalsäure sorgfältig gereinigt worden. Ein an Monoderivat reiches Gemenge erhielten wir durch eintägiges Erhitzen auf $200\text{--}220^{\circ}$ (Oelbadtemperatur) in einem kleinen Autoklaven von 750 g Toluidin, 400 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure.

Zur Darstellung des Nitrosamins wurden je 100 g des nur mit Wasserdampf destillirten Rohproduktes in 120 g Salzsäure und 300 g Wasser gelöst, mit einer concentrirten Lösung von etwa 40 g käuflichem Natriumnitrit unter guter Abkühlung und Umschütteln versetzt, und das Nitrosamin sofort der Flüssigkeit mit Aether entzogen, genau wie E. Fischer es für die Darstellung des Methylphenylnitrosamins empfiehlt.

¹⁾ Diese Berichte VI, 448.

Das Methylorthotolylnitrosamin ist dem Phenylderivat in Geruch und Eigenschaften sehr ähnlich. Es wurde sodann mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt, und die in Freiheit gesetzte Base aus einer kupfernen Blase mit den Wasserdämpfen abdestillirt.

Das Monomethylorthotoluidin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 207—208° siedet und sich an der Luft schnell violettbraun färbt. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein bei 55—56° schmelzendes und gegen 260° siedendes Acetylderivat. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich vollkommen klar auf. Sein specifisches Gewicht ist = 0.973 bei 15°. Die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	30.02	30.04	30.02.

Dimethylorthotoluidin.

Ist bereits von Thomsen ¹⁾ und Nölting und Boasson ²⁾ beschrieben. Wir erhielten es vollkommen rein und frei von Monoderivat und Toluidin durch zweitägiges Erhitzen auf 200—220° von 750 g Ortholuidin, 670 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure, und darauffolgende, wiederholte Rectification. Den Siedepunkt fanden wir bei 182—184°. Thomsen fand für das aus Trimethyltolylammoniumhydrat erhaltene Produkt 183°.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.99	28.91.

Monomethylmetatoluidin.

Die Methylderivate des Metatoluidins sind bisher noch nicht dargestellt worden. Wir erhielten dieselben durch Einwirkung von Jodmethyl auf das primäre Amin. Beim Behandeln von 2 Molekülen Toluidin mit einem Molekül Jodmethyl erhält man neben jodwasserstoffsäurem Toluidin reichliche Mengen der secundären Base. Das Jodhydrat wird zunächst durch Aetherzusatz abgeschieden, die ätherische Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so lange sich noch Toluidinsulfat abscheidet, abfiltrirt, mit Alkali behandelt, der Aether abdestillirt, und das rückständige Oel nach dem Trocknen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt und schliesslich der Destillation unterworfen. Zuerst gehen Essigsäure und Essigsäureanhydrid über, dann gegen 200° etwas Dimethyltoluidin, schliesslich über 250° das Methylacetoluid; durch wiederholte Rectification wird es vollständig vom Dimethyltoluidin getrennt. Es ist in seinen Eigenschaften dem Me-

¹⁾ Diese Berichte X, 1582.

²⁾ Moniteur scientifique 1878, 429.

thylacetanilid und dem Methylorthoacetoluid sehr ähnlich, besitzt wie diese die Eigenschaft nach der Destillation lange flüssig zu bleiben. Erstarrt schmilzt es bei 66° ; es ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Durch Verseifen mit Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure auf 3 Theile Wasser) erhält man das Monomethylmetatoluidin in Form einer farblosen, bei $206\text{--}207^{\circ}$ siedenden Flüssigkeit, von eigenthümlich aromatischem Geruch. Mit Essigsäureanhydrid regenerirt es das Acetoluid, mit salpetriger Säure liefert es ein dem Methylorthotolyl-nitrosamin ähnliches Nitrosamin.

Analysirt wurde das Chloroplatinat:

	Berechnet	Gefunden	
Pt	30.02	29.66	29.96

Dimethylmetatoluidin.

Durch Behandeln von einem Molekül Metatoluidin mit 3 Molekülen Jodmethyl in Gegenwart von Natronlauge, zunächst am Rückflusskühler, nachher bei 100° , erhält man neben einer ziemlichen Menge Trimethyltolylammoniumjodid vollkommen reines, von der Monobase freies Dimethylacetoluid. Das Reactionsprodukt wird zunächst in Wasser gelöst, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren das Dimethyltoluidin. Die alkalische Lösung, die das Jodid enthält, wird stark angesäuert, und nach E. Fischer's Methode¹⁾ mit Ferrocyankalium das Trimethyltolylammoniumhydrat als saures Ferrocyanat gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Kupfersulfat zersetzt, das Kupfer und die Schwefelsäure mit Baryt gefällt, und etwa überschüssig zugesetzter Baryt mit Schwefelsäure eliminirt. Man erhält so eine Lösung von reinem Trimethyltolylammoniumhydrat, die bei der Destillation Dimethyltoluidin liefert.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, liefert die Ammoniumbase ein in schönen, gelben Würfelchen krystallisirendes Doppelsalz, $[\text{C}_7 \text{H}_7 \text{N} (\text{CH}_3)_3 \text{Cl}]_2 \text{Pt Cl}_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.85	27.67.

Die nach den beiden Methoden dargestellten Dimethylmetatoluidine sind, wie zu erwarten, vollkommen identisch. Siedepunkt $206\text{--}208^{\circ}$, eigenthümlicher, vom Ortho- und Paradimethyltoluidin verschiedener Geruch, eher an das Dimethylanilin erinnernd.

Die Analyse der Platindoppelsalze bestätigte die Zusammensetzung. (I. und II. beziehen sich auf aus dem Ammoniumhydrat, III. und IV. auf direkt erhaltene Präparate.)

¹⁾ Liebig's Annalen 190, 184.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Pt	28.99	28.56	29.09	28.77	28.77.

Monomethylparatoluidin.

Von Thomsen aus dem Monomethylacetoluid dargestellt. Wir erhielten es durch Reduction des Nitrosamins in derselben Weise wie sein Isomeres der Orthoreihe. Siedepunkt 206—207°. Analysirt als Platindoppelsalz ergab es:

	Berechnet	Gefunden	
Pt	30.02	29.76	29.95.

Dimethylparatoluidin.

Bereits von Hofmann¹⁾ und später von Thomsen aus Trimethyltolylammoniumhydrat erhalten, von uns aus Methylalkohol, Salzsäure und Paratoluidin in analoger Weise wie das isomere Orthoderivat dargestellt. Siedepunkt 206—208°. Bemerkenswerth ist seine Indifferenz gegen salpetrige Säure; während das Ortho- und Metadimethyltoluidin {mit Amylnitrit in salzsaurer, alkoholischer Lösung krystallisirte Substanzen liefern, die dem Nitrosodimethylanilin zweifellos analog sind, bleibt das Paradimethyltoluidin bei gleicher Behandlung, und selbst wenn man bis zum Sieden erhitzt, völlig unverändert.

Das Chloroplatinat des Dimethylparatoluidins ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.99	28.58.

Charakteristische Reactionen der methyilirten Aniline und Toluidine.

Mit Chlorkalk, Chromsäure, Jodsäure und rauchender Salpetersäure, welche wir nach Lauth's²⁾ Vorschrift auf unsere Basen einwirken liessen, zeigen sie sehr verschiedene und charakteristische Farbenreactionen, welche sie leicht zu unterscheiden erlauben.

In Tabelle I sind dieselben zusammengefasst.

Farbstoffabkömmlinge der methyilirten Aniline und Toluidine.

Mit Kupferchlorid, nach dem in der Methylviolett-Fabrikation gebräuchlichen Verfahren oxydirt, liefern alle diese Basen Farbstoffe, die theilweise wasserlöslich, theilweise spritlöslich sind, und deren Eigenschaften wir übersichtlich zusammenstellen.

¹⁾ Diese Berichte X, 1582.

²⁾ Wurtz, Dictionnaire de Chimie. Artikel Phénylamine T. II, p. 842. Man sehe daselbst das Nähere über die Concentration der Reagentien und die Ausführung der Reactionen.

Tabelle I.

	Chromsäure	Jodsäure	Chlorkalk	Salpeter-Schwefelsäure
Monomethylanilin	gelb, nachher schmutzig braun, in grün übergehend	grünlich blau, dann violett in braun übergehend; wird zum Theil fest	violett, in braun übergehend + Säure: braun	röthlich braun, nachher grün
Dimethylanilin	gelbbraun, wenig intensiv, nachher blau	schwach violett, wird nach und nach intensiver und schliesslich braun	schwach gelblich + Säure: orange, nachher grün	röthlich braun
Monomethylorthotoluidin	gelb, dann mahagoni-braun	violett, in grün übergehend wird theilweise fest	nichts + Säure: tief violett	rothbraun, in's Grüne übergehend
Dimethylorthotoluidin	orange, nachher grün	sehr schwach violett	nichts + Säure: rothbraun, nach und nach gelb, schliesslich grün werdend	hell-orange
Monomethylmetatoluidin	gelb, mahagoni, grün, schliesslich blau werdend	grau, in's Violette über- gehend, wird theilweise fest	violettbräunlich + Säure: grauviolett	gelbbraun
Dimethylmetatoluidin	schwach orange, nachher in grün übergehend	violett, weniger grau und röthlicher als die Monobase, bleibt flüssig	nichts + Säure: kirschroth, schnell verschwindend und in gelb übergehend	hell-orange
Monomethylparatoluidin	kastanienbraun	blauviolett, bleibt flüssig	blauviolett, röthlich, schliesslich braun werdend + Säure, röthlicher violett und bräunlicher	kirschroth, in mahagoni- braun übergehend
Dimethylparatoluidin	schwach gelbbraun	sehr schwach violett, dann braun, bleibt flüssig	nichts + Säure: gelb, in grau und bräunl. Violett übergehend	hell-orange: wird fest

Tabelle II.

Oxydirte Base	Nuance des Farbstoffes		Ausbeute	Löslichkeit
	wasserlöslich	alkohollöslich		
Monomethylanilin	röthlich violett	röthlich violett mit grauem Stich	gering	weniger löslich als Dimethylanilinviolett
Dimethylanilin	violett (vollkommen wasserlöslich)	—	maximum	leicht löslich in Wasser
Monomethylorthotoluidin . .	röthlich violett	violett mit grauem Stich	bedeutend	weniger löslich als die beiden vorstehenden
Dimethylorthotoluidin . . .	violett, etwas weniger röthlich als das vorherige	violett mit grauem Stich	gering an wasserlöslichem Produkt	ziemlich leicht löslich
Monomethylmetatoluidin . .	—	braun	sehr gering	fast unlöslich in Wasser
Dimethylmetatoluidin . . .	—	grau-braun	desgleichen	desgleichen
Monomethylparatoluidin . .	braun	gelb-braun	desgleichen	desgleichen
Dimethylparatoluidin . . .	braun	braun, gelblicher als das vorherige	desgleichen	desgleichen

Wie man sieht, giebt nur das Dimethylanilin eine gute Ausbeute an brauchbarem Farbstoff. Das Monomethylanilin sowohl wie das Dimethylorthotoluidin liefern zwar ein schönes Violett, röthlicher wie das sich vom Dimethylanilin ableitende, jedoch ist die Ausbeute gering. Aus dem Monomethylorthotoluidin erhält man eine beträchtliche Ausbeute an Farbstoff, derselbe ist aber in Wasser wenig löslich. Die Methylderivate der beiden anderen Toluidine liefern endlich nur bräunliche und graue Produkte, die gar keinen Werth haben, und die Bildung derselben ist natürlich sorgfältig zu vermeiden ¹⁾.

Vorstehende Versuche sind in der Anilinfarben-Fabrik der Herren P. Monnet & Co. in La Plaine bei Genf ausgeführt worden.

Correspondenzen.

601. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für pract. Chemie beschreibt Hr. O. Löw einige Versuche über Oxydation von stickstoffhaltigen Substanzen durch ammoniakalische Kupferoxydlösung bei Gegenwart von Luft. Aus Harnsäure entsteht Harnstoff und Oxalsäure neben anderen Produkten, Kreatin giebt Oxalsäure und wahrscheinlich Methylguanidin, Glycocoll und Asparagin geben Oxalsäure und Kohlensäure. Bei der Oxydation von Eiweiss mit diesem Reagens konnte das Auftreten von Harnstoff nicht nachgewiesen werden. Der Aufnahme von Sauerstoff durch alkalische Kupferoxydlösungen ist auch das allmähliche Verderben der Fehling'schen Lösung zuzuschreiben, welches um so rascher eintritt, je mehr Luft das Gefäss enthält, durch welche die Oxydation der Weinsäure herbeigeführt wird.

Hr. E. Drechsel macht darauf aufmerksam, dass die Erklärung von Schöne über die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffsperoxyds durch Alkalien (cfr. S. 1464) auch anwendbar ist auf eine reine Wasserstoffsperoxydlösung, weil Wasser aus Glas wenn auch unfindbare Spuren von Alkalien auszieht.

In Dingler's Journal (Bd. 230, Heft 1, 2, 3) befindet sich eine ausführliche Tabelle über die Dichtigkeit reiner Zuckerlösungen.

Hr. G. Wolfram hat eine grössere Reihe Analysen von verschiedenen Nitroverbindungen der Cellulose, die er als wirkliche Nitro-

¹⁾ Ob das von Hrn. Hofmann durch molekulare Umlagerung von Trimethyltolylammoniumjodid erhaltene Dimethyltoluidin das Para- oder Metaderivat oder vielleicht auch ein Gemisch der beiden ist, wird sich durch die obenerwähnten Farbenreactionen und das verschiedene Verhalten gegen Amylnitrit entscheiden lassen.