

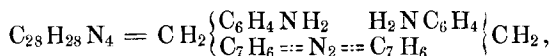
531. H. Klinger und R. Pitschke: Ueber Oxydation von *p*-Toluidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. October<sup>1\*)</sup>; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

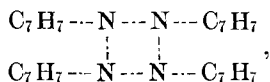
Vor einiger Zeit wurde gezeigt, dass durch Einwirkung methylalkoholischen Natrons auf *p*-Nitrotoluol ein amorphes rothes Toluylen-azoxy-tolyl,  $(C_7H_6 \cdots N_2O \cdots C_7H_7)_n$  entsteht und dass aus diesem mittelst Zinn und Salzsäure neben *p*-Toluidin ein Toluylenamin  $(C_7H_6NH_2)_n$  — wahrscheinlich Diamido-phenyltolylmethan,  $C_6H_4 \begin{matrix} \{ C_6H_4NH_2 \\ C_7H_6NH_2 \end{matrix}$  — erhalten werden kann.<sup>1)</sup>

Nun hatten andererseits Barsilowsky<sup>2)</sup> und etwas später W. H. Perkin<sup>3)</sup> aus *p*-Toluidin durch Oxydation — der eine mit alkalischem Ferridecyanalium, der andere mit Chromsäure — eine Substanz gewonnen, welche, besonders nach der Beschreibung von Barsilowsky, zu einer der oben erwähnten Verbindungen, dem Toluylen-azoxy-tolyl oder dem Toluylenamin, in naher Beziehung zu stehen schien; vielleicht so, dass hier ein Toluylen-azo-tolyl,  $(C_7H_6 \cdots N_2 \cdots C_7H_7)_n$ , oder ein Azotoluylen,  $(C_7H_6N)_n$ , oder ein Amidoazotoluylen, zum Beispiel:



vorlag; um dies zu entscheiden, haben wir die folgende Untersuchung unternommen.

Nach den von Barsilowsky und von Perkin beigebrachten Krystallmessungen und nach einer von Barsilowsky angestellten Vergleichung<sup>4)</sup> ist kaum zu bezweifeln, dass die genannten Oxydationsmittel aus *p*-Toluidin das nämliche Produkt erzeugen. Trotzdem weichen die Angaben der beiden Chemiker über dessen Eigenschaften in vielen Punkten von einander ab. Während Barsilowsky über Zusammensetzung und Constitution der fraglichen Substanz nicht recht schlüssig wird und diese bald als ein polymeres Azotoluol, z. B.



\*) Siehe Seite 2380.

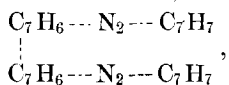
1) Diese Berichte XVI, 941.

2) Diese Berichte XI, 2153; Ann. Chem. Pharm. 207, 102; vergl. auch diese Berichte VI, 1209.

3) Chem. Soc. J. 1880, 546; diese Berichte XIII, 1874.

4) Diese Berichte XIV, 2073.

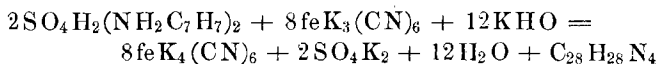
bald als ein Polydehydroazotoluol, z. B.



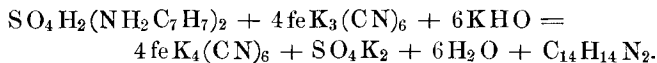
betrachtet, ist sie nach Perkin ein Tritoluylentriamin,  $(\text{C}_7\text{H}_6)_3\text{N}_3\text{H}_3$ .

Wir haben es also nach Barsilowsky mit einem Azokörper, nach Perkin mit einer schwachen Base zu thun, von deren Salzen allerdings nur das Chloroplatinat dargestellt werden konnte. Eigenthümlicher Weise hat jeder von ihnen gerade das übersehen, was dem andern für die Beurtheilung der Constitution als besonders wichtig erschien, und so tritt der Fall ein, das Beide Recht haben; insofern nämlich, als hier eine Azoamidoverbindung vorliegt, an deren Bildung *p*-Toluidin und eine mit Leukanilin homologe Substanz betheiligt sind.

Die Oxydation des *p*-Toluidins haben wir mit Ferridcyankalium ausgeführt; sie verläuft im wesentlichen nach den Gleichungen:



und



Wir wollen im Folgenden nicht auf die Einzelheiten der von uns oft wiederholten Versuche eingehen; dieselben sollen, ebenso wie die analytischen Belege, in einer demnächst erscheinenden ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt werden. Nur sei bemerkt, dass es zweckmässig ist, Toluidinsulfat und Ferridcyankalium-Kalihydrat bei Temperaturen nicht über  $60^\circ$  und in verdünnten Lösungen auf einander einwirken zu lassen; für 100 g Toluidin haben wir im Ganzen circa 15 Liter Wasser gebraucht. Das mit Wasser, Alkohol und Ligroin ausgewaschene resp. ausgekochte Oxydationsprodukt wird aus heissem Benzol oder Toluol umkrystallisirt und so in prachtvollen granatrothen glänzenden Krystallen erhalten; grössere Krystalle sehen fast schwarz aus und besitzen einen grünlichen Reflex; an den Kanten sind sie durchscheinend roth. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_n$ , also derjenigen, welche Perkin und, bis zum Schlusse seiner Abhandlung, auch Barsilowsky annimmt. Die Krystallmessungen, für welche wir Herrn Dr. Hintze zu grossem Danke verpflichtet sind, stimmen mit den von Barsilowsky und von Perkin angeführten vollkommen überein. Das Schmelzen wurde von uns bei  $220$ — $225^\circ$  beobachtet (Perkin 216— $220^\circ$ ; Barsilowsky 244— $245^\circ$ ).

Im Allgemeinen können wir also Barsilowsky's Angaben über die Oxydation mit Ferridcyankalium bestätigen. Auch die schon von ihm beschriebene Hydrazoverbindung,  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4$ , haben wir auf dieselbe Weise wie er, mittelst Schwefelammonium erhalten. Sie ist indessen nach einmaligem Umkrystallisiren noch nicht rein; die glänzend-

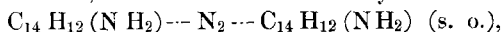
weissen Krystallfitter enthalten noch Schwefel, der sich nach einiger Zeit aus ihnen absondert und dann beim Umkrystallisiren zurückbleibt; die schwefelfreie Substanz schmilzt bei  $157-160^{\circ}$  und verwandelt sich viel schneller wie die schwefelhaltige in die ursprüngliche rothe Verbindung zurück. Wenn letztere nun hierdurch als Azoverbindung charakterisirt ist, so lassen sich doch auch ihre basischen Eigenschaften keineswegs verkennen. In reinem Wasser ist sie geradezu unlöslich; von schwach angesäuertem dagegen wird sie, besonders bei Gegenwart von Alkohol, leicht zu intensiv violettroth gefärbten Lösungen aufgenommen. Aus diesen lässt sich durch Alkalien die ursprüngliche Verbindung wieder abscheiden; Herr Dr. Hintze war so freundlich, dies auch durch Krystallmessungen zu bestätigen.

In fester Form, als dunkelviolette oder cantharidenglänzende krystallinische Niederschläge, erhielten wir die Salze, indem wir die Benzollösung der rothen Substanz mit verdünnter wässriger Säure schüttelten; auf diese Weise wurden das salzsaure und jodwasserstoffsaure Salz, das Sulfat, Nitrat (violette breite Nadeln), Acetat, Tartrat und Pikrat dargestellt. Jedoch zersetzen sich diese Niederschläge zum Theil beim Auswaschen und beim Trocknen. Wir versuchten nun auf folgende Weise wenigstens das Chlorhydrat in analysirbarem Zustande zu erhalten. Die rothe Substanz wurde mit Alkohol möglichst fein verrieben; dann fügten wir die zum Lösen gerade hinreichende Menge mässig concentrirter Salzsäure hinzu und liessen hierauf im Vacuum über Natronkalk verdunsten.

Das so bereitete Salz krystallisirt in glänzenden violetten Schuppen; es löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit intensiv violetter Farbe und besitzt die Zusammensetzung  $C_{28}H_{28}N_4, 2HCl$ .<sup>1)</sup> Wenn man vorsichtig und schnell gearbeitet hat, so enthält es kein salzsaures Toluidin.

Auch aus diesen festen Salzen lässt sich durch Alkalien die ursprüngliche Verbindung wieder abscheiden; diese bekundet überdies ihren basischen Charakter auch dadurch, dass sie sich mit Jodmethyl zu einem violett-schwarzen krystallinischen Jodhydrate vereinigt.

Erscheint nun hiernach die rothe Substanz als eine Azodiamidoverbindung  $C_{28}H_{24}(NH_2)_2N_2$ , so besteht sie doch keineswegs, wie wir anfangs vermutheten, aus einem Amidoazotoluylen:



sondern sie gehört, wie aus den folgenden Beobachtungen hervorgehen wird, zur Klasse der sogenannten gemischten Azoverbindungen.

Unter den verschiedensten Umständen wird nämlich der Azodiamidkörper durch einen Ueberschuss an Salzsäure zersetzt und hierbei

<sup>1)</sup> Nach einem unserer Versuche ist es wahrscheinlich, dass auch das basische Salz,  $C_{28}H_{28}N_4, HCl$ , existirt.

entsteht stets, neben nicht untersuchten schwarzen und gelben Produkten, salzsaures *p*-Toluidin. So bei der oben beschriebenen Darstellung des salzsauren Salzes; beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung der rothen Substanz; beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösung u. s. w.

Wallach und Kölliker aber haben vor Kurzem gezeigt, dass Amidoazobenzol,  $C_6H_5N_2C_6H_4(NH_2)$ , unter dem Einfluss wässriger Salzsäure ungemein schnell zerfällt und zwar wesentlich in Anilin, Phenylendiamin und gechlorte Hydrochinone.<sup>1)</sup> In ähnlicher Weise verhält sich auch, wie Wallach<sup>2)</sup> schon früher nachgewiesen hatte, Phenolazo-*p*-Amidotoluol,  $C_7H_6(NH_2)---N_2---C_6H_4(OH)$ ; aus diesem entstehen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Toluyldiamin, *p*-Amidophenol und eine Substanz, die in ihrem Verhalten den gechlorten Hydrochinonen vollständig gleicht.

Auch wir hatten es mit der Spaltung eines Amidoazokörpers durch Salzsäure zu thun, und da bei derselben sich *p*-Toluidin bildete, mussten wir annehmen, die Gruppe  $---N_2---C_7H_7$  sei schon in ihm enthalten. Es war bei der Oxydation von *p*-Toluidin wahrscheinlich zuerst eine Base  $C_{21}H_{23}N_3 = C_{21}H_{17}(NH_2)_3$  gebildet worden und diese hatte sich dann — vielleicht auch schon im Moment ihrer Entstehung — mit einem Molekül Toluidin unter Verlust von Wasserstoff zu  $C_{21}H_{17}(NH_2)_2---N::N---C_7H_7$  vereinigt.

Aus einer so konstituirten Verbindung aber müssen sich durch energische Reduktion *p*-Toluidin und die Base  $C_{21}H_{23}N_3$  zurückbilden lassen. In der That haben wir diese beiden aus der rothen Substanz erhalten, indem wir die alkoholisch-salzsaure Lösung der letzteren zuerst mit Zinnchlorür und dann noch eine Zeit lang mit Zinn- und Salzsäure behandelten. Weil Vorversuche gezeigt hatten, dass hierbei eine sich sehr schnell oxydirende Leukobase entsteht, concentrirten wir die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreiten farblosen Lösungen im Schwefelwasserstoffstrom unter stark vermindertem Druck und liessen sie dann im Vacuum über Natronkalk erkalten. Es scheiden sich entweder wohlausgebildete, fast farblose Prismen oder feine weisse Nadeln ab; sie wurden schnell mit Alkohol gewaschen und im Vacuum auf Porzellan getrocknet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{21}H_{23}N_3, 3HCl + H_2O$ . Im Wasserstoffstrom verlieren sie bei 140—150<sup>0</sup> das Krystallwasser, gleichzeitig aber auch einen Theil ihres Chlorwasserstoffs. Im trocknen Zustand sind sie ziemlich luftbeständig, im feuchten färben sie sich sehr schnell violett-roth. Ihre wässrige Lösung nimmt an der Luft fast momentan eine violettrothe Färbung an.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 395.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2829.

Die freie Base  $C_{21}H_{23}N_3$  besteht aus feinen weissen Blättchen, die sich sehr schnell röthlich färben. Sie schmilzt bei  $150^{\circ}$ , nachdem sie sich schon vorher dunkel gefärbt hat; in kaltem Alkohol ist sie sehr leicht löslich; auch von heissem Wasser und heisser Natronlauge wird sie aufgenommen und krystallisirt aus ihnen beim Erkalten. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich bei Luftzutritt nach und nach, auf Zusatz von Ferridcyankalium sofort ein braunrother Niederschlag ab; letzteren Falls entwickelt sich ein intensiver Isonitrilgeruch.

Schon hierdurch unterscheidet sich die Base  $C_{21}H_{23}N_3$ , die wir vorläufig *p*-Leukotoluidin nennen wollen, von der vorher beschriebenen Hydrazoverbindung  $C_{28}H_{30}N_4$ ; denn diese löst sich nicht in Natronlauge und wird von alkalischem Ferridcyankalium selbst in der Hitze nur oberflächlich rothgelb gefärbt. Besonders auffallend wird die Verschiedenheit dieser Basen durch folgenden Versuch illustriert. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Leukotoluidin zu einer fast farblosen Flüssigkeit und ebenso die Hydrazoverbindung; bläst man auf diese Lösungen den Dampf rauchender Salpetersäure, so entsteht ersteren Falls eine schwache gelbrothe Färbung; die Lösung der Hydrazobase dagegen färbt sich sofort prachtvoll königsblau<sup>1)</sup>.

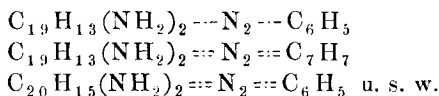
Durch Oxydation des Leukotoluidins haben wir eine Base  $C_{23}H_{23}NO$  erhalten, welche als *p*-Rostoluidin bezeichnet werden soll. Um sie darzustellen, leiteten wir anfangs Luft durch Lösungen von Leukotoluidin, doch ist es bequemer, die salzsaure Lösung der Leukobase mit Ferridcyankalium und hierauf mit überschüssiger Natronlauge zu versetzen. Durch Umkrystallisiren des braunrothen Niederschlags aus verdünntem Alkohol gewannen wir *p*-Rostoluidin in rothbraunen glänzenden Blättchen mit grünlichem Reflex. Rostoluidin ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. viel löslicher wie die Barsilowsky'sche Substanz; es schmilzt bei  $150^{\circ}$  und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniak und Toluidin. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit purpurrother Farbe aufgenommen. Eine kaum 1 mg betragende Quantität derselben färbt mehrere Liter angesäuerten Wassers stark violettroth. Die Salze dieser Base haben wir noch nicht untersucht.

Obgleich unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so geht doch schon jetzt aus ihnen hervor, dass man durch Oxydation auch von reinem *p*-Toluidin zu Substanzen gelangen kann, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach mit Leukanilin und Rosanilin homolog sind. Wenn überhaupt die von uns beschriebenen Körper zur Klasse der Triphenylmethanderivate gehören, so werden sie sich

<sup>1)</sup> Mit derselben Farbe löst sich die Barsilowsky'sche Substanz in concentrirter Schwefelsäure.

doch wahrscheinlich von einem anderen Trinitrotriphenylmethan herleiten als die bis jetzt bekannten Leukaniline und Rosaniline.

Das erste Produkt der Oxydation von *p*-Toluidin, die Barsilowsky'sche Substanz, erscheint als Repräsentant einer neuen Gruppe von Azodiamidverbindungen. Voraussichtlich werden sich Homologe von ihm, z. B.



aus Gemischen von Anilin und Toluidin, vielleicht auch aus Diazoleukanilin und Aminen darstellen lassen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in einigen Anilinfarben, z. B. im Mauveïn, schon ähnlich constituirte Verbindungen vorliegen.

Ueber Versuche, die hier angedeuteten Fragen zu beantworten, hoffen wir bald berichten zu können.

### 532. E. Ostermayer und W. Henrichsen: Synthese des $\alpha$ -Dichinolylins.

(Eingegangen am 30. September\*); mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, wurde diese Base zuerst von Weidel durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin beim Erhitzen auf 192° erhalten.

Gelegentlich unserer Versuche, das Verhalten der aromatischen Diamine gegenüber der Skraup'schen Reaktion zu studiren, lag der Gedanke nahe auch das Benzidin und das demselben isomere Diphenylin in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Es war zu erwarten, dass, sofern nur eine der beiden Amidogruppen in die Reaktion treten sollte, ein Amidophenylchinolin entstehen oder aber, was mehr Wahrscheinlichkeit für sich hatte, dass beide Amidogruppen angegriffen und ein Dichinolylin sich bilden würde. Wie der Versuch zeigt ist der letztere Fall eingetreten.

50 g Benzidinsulfat wurden auf die bekannte Weise mit 25 g Nitrobenzol, 100 g Schwefelsäure und 120 g Glycerin am aufsteigenden Kühler langsam erhitzt. Sowie die Masse gleichmässig dünnflüssig geworden und der Beginn der Reaktion durch die allmähliche Blasenbildung an der Oberfläche des Gemisches bemerkbar wird, ist es Zeit

\*) Siehe S. 2351.