

## 358. Leo Lewy: Zur Kenntniss der Toluidine.

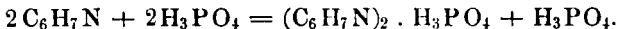
(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit mehreren Jahren mit dem Studium der Toluidine beschäftigt, erlaube ich mir, der Gesellschaft einige Mittheilungen über das Verhalten des Anilins und seiner Homologen zur Phosphorsäure zu machen.

Diese Untersuchungen haben zu einem sehr einfachen Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus Gemischen von Ortho- und Paratoluidin geführt.

## Anilin und Phosphorsäure.

Von den 3 theoretisch möglichen Phosphaten des Anilins existirt das primäre Anilinphosphat,  $C_6H_7N \cdot H_3PO_4$ , nicht. Bringt man Anilin und Phosphorsäure im Verhältniss von 1 Molekül Anilin zu 1 Molekül Phosphorsäure zusammen, so bildet sich secundäres Anilinphosphat, während die Hälfte der Phosphorsäure frei bleibt nach folgender Gleichung:



Schüttelt man eine kalt gesättigte Lösung von secundärem Anilinphosphat mit Anilin, so erfolgt eine Abscheidung von Krystallen des tertiären Salzes von der Zusammensetzung  $(C_6H_7N)_3 \cdot H_3PO_4$ . Das tertiäre Salz verliert an der Luft Anilin und geht in das secundäre Salz über.

## Paratoluidin und Phosphorsäure.

Das Paratoluidin bildet mit Phosphorsäure ebenfalls kein primäres Salz, sondern ein secundäres nach folgender Gleichung:



Das secundäre Paratoluidinphosphat ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslich, leichter in heissem, worin es sich jedoch stark dissociirt. Es krystallirt aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern, aus Wasser, das freie Phosphorsäure enthält, in langen, derben Nadeln.

## Orthotoluidin und Phosphorsäure.

Orthotoluidin bildet mit Phosphorsäure nur ein primäres Phosphat, nie ein secundäres oder tertiäres.

Bringt man Orthotoluidin und Phosphorsäure im Verhältniss von 1 Molekül Orthotoluidin zu 1 Molekül Phosphorsäure zusammen, so bildet sich primäres Orthotoluidinphosphat von der Zusammensetzung  $C_7H_9N \cdot H_3PO_4$ .

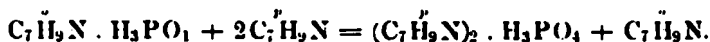
Das Salz ist farblos, bedeutend leichter löslich in kaltem Wasser als secundäres Paratoluidinphosphat. Seine wässrige Lösung färbt sich am Licht mit der Zeit violett.

Die Phosphorsäure wurde mit Urannitratlösung titirt.

Ber. für $C_7H_9N \cdot H_3PO_4$	Gefunden
$P_2O_5$ 34.6	34.6 pCt.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von primärem Orthotoluidinphosphat mit Orthotoluidin, so wird dasselbe nicht aufgenommen. Es bildet sich kein secundäres Salz.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten des Anilins, Paratoluidins und Orthotoluidins zur Phosphorsäure zog ich den Schluss, dass diese Basen keine gemischten Phosphate von der Form des Natriumammoniumphosphats zu bilden im Stande sind. Schüttelt man eine Lösung von secundärem Anilinphosphat mit Orthotoluidin, so bleibt dasselbe frei. Schüttelt man eine Lösung von Orthotoluidinphosphat mit Anilin oder Paratoluidin, so bildet sich secundäres Anilinphosphat bezw. secundäres Paratoluidinphosphat und Orthotoluidin wird frei nach folgender Gleichung:



#### Die Trennung der Toluidine.

Rührt man Handelstoluidin mit einer Lösung von phosphorsaurem Orthotoluidin unter Erneuerung der erschöpften Lösung, so wird die gesammte Menge des Paratoluidins in secundäres Paratoluidinphosphat übergeführt, während das im Handelstoluidin enthaltene Orthotoluidin frei bleibt und aus dem Paratoluidinphosphat durch Auspressen gewonnen werden kann.

Statt aus reinem Orthotoluidin bereitete Lösungen von Orthotoluidinphosphat anzuwenden, ist es viel einfacher, das Orthotoluidinphosphat sich in dem Handelstoluidin selbst bilden zu lassen, indem man denselben eine solche Menge Phosphorsäure zusetzt, welche nöthig ist, mit dem in dem zu trennenden Handelstoluidin enthaltenen Paratoluidin secundäres Paratoluidinphosphat zu bilden.

Um ein ganz reines Orthotoluidin zu erhalten, empfiehlt es sich jedoch, so viel Phosphorsäure mehr zu nehmen, als erforderlich ist, um noch ca. 5 pCt. Orthotoluidin als primäres Salz zu binden.

Zu diesen Versuchen benutzte ich ein Toluidin mit einem Gehalt von ca. 35 pCt. Paratoluidin.

Zur Trennung von 100 g Toluidin bringt man dieselben in einen Kolben und fügt unter Wasserkühlung 68 ccm einer 21procentigen Phosphorsäure zur Bindung von 35 g Paratoluidin als secundäres Phosphat und 19.3 ccm Phosphorsäure zur Bindung von 5 g Orthotoluidin

als primäres Phosphat hinzu. Nachdem man 30 ccm Wasser zugegeben, schüttelt man von Zeit zu Zeit, um einen gleichmässigen Brei zu erhalten, und lässt über Nacht stehen.

Darauf giesst man die Flüssigkeit ab und presst das Orthotoluidin aus dem phosphorsauren Paratoluidin heraus. Man hebt das Orthotoluidin von der wässrigen Lösung ab, filtrirt und rectificirt es.

Das auf diese Weise gewonnene Orthotoluidin enthält keine mit der Methode von Rosenstiehl nachweisbaren Mengen von Paratoluidin.

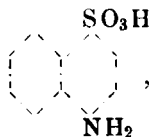
Grössere Versuche zur Trennung der Toluidine nach diesem Verfahren habe ich im Mai d. J. auf der Anilinölfabrik von A. Wülfing in Elberfeld angestellt.

Posen, Privatlaboratorium, 20. Juni 1886.

### 359. Otto N. Witt: Zur Constitution der Naphtionsäure und des Congoroths.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 24. Mai 1886.)

Für die Naphtionsäure ist durch Cleve die  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Stellung,



wahrscheinlich gemacht worden durch Ueberführung derselben in das  $\beta$ -Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt  $67.5^\circ$ . Nun ist aber die für diesen Zweck benutzte Phosphorpentachloridreaction durchaus nicht über jeden Zweifel erhaben, und es war daher von Interesse, auch noch auf andere Weise die Constitutionsformel der Naphtionsäure zu begründen.

Ein Mittel zu diesem Zwecke ergab sich aus folgender Ueberlegung:

Führt man in das  $\alpha$ -Naphtylamin eine Azogruppe ein, so biegt dieselbe sich regelmässig in die Stellung  $\alpha_2$ , also in Parastellung zur vorhandenen Amidogruppe. Es ist anzunehmen, dass bei den  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäuren ein Gleiches geschehen wird, so lange die vorhandenen Sulfogruppen die  $\alpha_2$ -Stellung freilassen. Diejenige  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure aber, welche diese  $\alpha_2$ -Stellung besetzt enthält, wird eintretenden Azogruppen gegenüber sich entweder abweisend