

128. A. Gerber: Ueber Derivate des Orthotolidins.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März.)

Das durch Umlagerung des Orthohydrazotoluols entstehende Diamidoditolyl oder Tolidin ist von Petriew¹⁾ hergestellt und von G. Schultz²⁾ etwas eingehender untersucht werden.

Bei der eminenten Bedeutung, welche diese Base neuerdings für die Farbenindustrie erlangt hat, schien ein erneutes Studium derselben, sowie ihrer Derivate, von Interesse.

Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Dr. Witt diese Arbeit unternommen und erlaube mir, die zunächst gewonnenen Resultate der Gesellschaft vorzulegen.

Als Ausgangsmaterial diente mir eine 25 procentige Tolidinrohpaste, welche ich der Freundlichkeit der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin verdanke. Das in dieser Paste enthaltene Tolidin wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und diente sodann als Ausgangsmaterial zu den nachfolgenden Versuchen.

Bei der zunächst in Angriff genommenen Acetylierung des Tolidins hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, dass das Tolidin im Stande ist, nicht bloß zwei, sondern sogar vier Acetylgruppen aufzunehmen, und somit ein Acetylderivat zu erzeugen, in welchem der gesammte Amidwasserstoff durch Acetylreste ersetzt ist, und welches dem einzigen bisher bekannten Repräsentanten dieser Körperklasse, dem Phenyldiacetamid von A. W. Hofmann³⁾ entspricht.

Diacetylorthotolidin.

Dasselbe entsteht leicht, wenn Tolidin mit seinem zehnfachen Gewicht Eisessig 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Das in Eisessig schwer lösliche Product scheidet sich schon in der Hitze theilweise aus, ist aber durch einen gleichzeitig gebildeten, hartnäckig anhaftenden violetten Farbstoff verunreinigt. Die Beseitigung desselben gelingt entweder durch Sublimation oder dadurch, dass man das rohe Product einige Zeit geschmolzen hält und dann aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol umkrystallisirt. Der violette Farbstoff wird bei der Schmelztemperatur des Acetylderivates in einen braunen verwandelt, welcher bei der Krystallisation in den Mutterlaugen verbleibt.

Das Diacetylorthotolidin krystallisirt in weissen, glänzenden Nadelchen, welche bei 314^o schmelzen und bei noch höherer Temperatur

¹⁾ Petriew, diese Berichte VI, 557.

²⁾ G. Schultz, diese Berichte XVII, 467.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte III, 771.

unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, Aether und den Benzolkohlenwasserstoffen; wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Eisessig, leicht löslich in Phenol.

Bei 120° getrocknet ergab dieses Product die nachfolgenden analytischen Daten:

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	72.97	73.48	— pCt.
H	6.76	6.81	— »
N	9.46	—	9.97 »
O	10.81	—	— »
	<hr/> 100.00.		

Tetracetylorthotolidin.

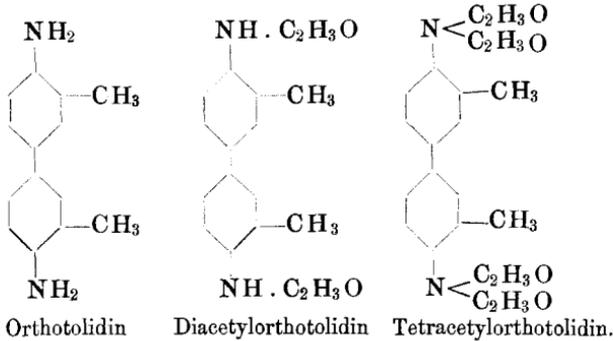
Als Ausgangsmaterial diente das oben erhaltene Diacetylorthotolidin. 10 g Diacetylorthotolidin wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid im Rohr eingeschlossen und circa 6 Stunden auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einem Brei von hübschen weissen Nadeln in einer braunen Mutterlauge. Die Krystalle wurden abgesaugt und die Mutterlauge durch Abdestilliren concentrirt; es schieden sich neue Mengen von Krystallen aus. Die vereinigten Krystalle wurden durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildeten dann schneeweisse glänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in allen übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind und namentlich aus Alkohol oder Benzol in sehr schöner Form krystallinisch erhalten werden können. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 211°; derselbe wird beim Verreiben in einem Mörser stark elektrisch. Die Analyse der bei 130° getrockneten Verbindung bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung:

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.47	69.77	— pCt.
H	6.32	6.56	— »
N	7.37	—	7.80 »
O	16.84	—	— »
	<hr/> 100.00.		

Dass die Verbindung die Acetylgruppen an Stickstoff gebunden enthält, ergibt sich daraus, dass sie sich ebenso leicht in Diacetylorthotolidin zurückverwandelt, wie sie aus demselben entstanden ist. Es genügt, mit concentrirter Salzsäure oder selbst einem Gemisch aus Eisessig und Salzsäure kurze Zeit zu erhitzen, um zwei der vorhandenen Acetylgruppen abzuspalten und reines Diacetylorthotolidin sich

abscheiden zu sehen. Durch andauerndes Erhitzen mit Säuren wird alsdann auch dieses verseift und in das Orthotolidin selbst zurückverwandelt.

Dem Orthotolidin und seinen Acetylderivaten kommen somit die nachfolgenden Constitutionsformeln zu:



Ich habe mich überzeugt, dass die Bildung tertiärer Acetylderivate keineswegs auf das Orthotolidin beschränkt ist, dass vielmehr auch aus dem sehr schwerlöslichen Diacetbenzidin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leichtlösliche Tetraacetylverbindung entsteht.

Das Diacetylorthotolidin hat mir zum Ausgangsmaterial für die Darstellung einiger Tolidinderivate gedient, von denen nachfolgend nur die Nitrokörper beschrieben seien.

Dinitrodiacetylorthotolidin.

10 g Diacetylorthotolidin wurden unter Eiskühlung und gutem Rühren in kleinen Portionen in 100 g Salpetersäure Vol.-Gew. 1.52 eingetragen. Das Diacetylproduct löst sich unter Zischen in der Salpetersäure auf. Nach beendetem Eintragen giesst man auf Schnee und filtrirt das orangegelbe Product ab. Die Ausbeute beträgt 10 g. Das erhaltene Product ist in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich mit Ausnahme von Phenol, Anilin und Nitrobenzol, aus welchen es in Form fast weisser, weicher Kryställchen erhalten wird. Dieselben schmelzen nicht und zersetzen sich bei 320°.

Bei 130° getrocknet zeigt dieses Product die Zusammensetzung eines Dinitrodiacetylorthotolidins:

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$	I.	II.
C	55.96	56.09	— pCt.
H	4.66	4.64	— »
N	14.51	—	15.07 »
O	24.87	—	— »
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00		

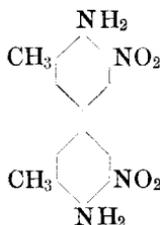
Dinitroorthotolidin.

Durch Verseifung des reinen Dinitroacetylkörpers mittelst mässig verdünnter Schwefelsäure wurde das nitrirte Tolidin selbst erhalten. Dasselbe ist in Wasser kaum, in Alkohol und Eisessig wenig löslich und wurde durch wiederholte Krystallisation aus sehr grossen Mengen des ersteren in schimmernden, granatrothen flachen Nadeln erhalten, welche bei 266—267° schmelzen und wenig Grade über dieser Temperatur unter Feuererscheinung verpuffen. Obgleich dieser Körper alle Kriterien der Reinheit zeigte, ergab er bei der Analyse, wahrscheinlich in Folge seiner Explosionsfähigkeit, constant zu hohe Zahlen.

Die bei 160—170° getrocknete Substanz ergab:

Berechnet		Gefunden			
für $C_{14}H_{14}N_4O_4$		I.	II.	III.	IV.
C	55.63	56.19	56.21	56.22	— pCt.
H	4.65	5.49	5.21	— ¹⁾	— »
N	18.54	—	—	—	18.01 »
O	21.16	—	—	—	— »
<u>99.98</u>					

Dieses Dinitroorthotolidin liefert bei der Reduction mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung ein Ditoluyldiamin, welches mit Phenanthrenchinon ein Azin liefert und dabei je zwei Amidgruppen in Orthostellung besitzt. Es ergibt sich daraus die Constitution des Dinitroorthotolidins als



Aus dem Orthotolidin habe ich ferner das bis jetzt unbekannte Orthodikresol, sowie ein Nitroderivat desselben dargestellt.

Orthodikresol.

Das Orthodikresol wurde durch Kochen einer Lösung von Tetrazoditolychlorid erhalten. Es wurden 21.2 g Orthotolidin mit 200 ccm Wasser und 45 g Salzsäure, Vol.-Gew. 1.19 g übergossen und unter Kühlung mit 14 g Natriumnitrit diazotirt. Die Diazolösung wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und erwärmt, schliesslich gekocht, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelte. Das nach dem Erkalten abfiltrirte Product bildete eine harzartige braune Masse und wurde durch Auskochen mit Wasser oder durch Aufnehmen mit

¹⁾ Wasserstoffbestimmung verunglückt.

Kalkmilch und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Dieses reinere Product wurde aus einer Lösung in Anilin und Xylol mit Petroleumäther ausgefällt; es bildete alsdann ein weisses Krystallpulver, das bei $160-161^{\circ}$ schmolz. In siedendem Wasser ist es schwer, in kaltem kaum löslich; leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. In Siedehitze leicht löslich in den Benzolkohlenwasserstoffen, schwer in der Kälte. Aus der Benzollösung krystallisirt es mit Krystallbenzol, welches beim Trocknen abgegeben wird.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab die folgenden Analysenzahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$	Gefunden
C	78.51	78.26 pCt.
H	6.54	7.40 »
O	14.95	— »
	100.00.	

Dinitroorthodikresol.

Das Dinitroorthodikresol wurde durch Kochen einer Lösung von Tetrazoditolylsulfat mit gewöhnlicher Salpetersäure erhalten. 21.2 g Orthotolidin wurden mit 200 g Wasser und 40 g Schwefelsäure übergossen und mit 14 g Natriumnitrit diazotirt. Die filtrirte Diazolösung wurde mit Salpetersäure bis zur Beendigung der Stickstoffbindung erwärmt, dann wurde mit Wasser der gelbe Nitrokörper abgeschieden. Er wurde durch Krystallisation aus Eisessig, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in hübschen goldgelben Nadeln erhalten. Das Product ist ausserdem in Phenol und Anilin leicht löslich, schwer löslich in den Benzolkohlenwasserstoffen und unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei $272-273^{\circ}$. Mit Alkalien bildet es in der Hitze leicht lösliche Salze, welche sich beim Erkalten in sternförmigen Krystallen ausscheiden. Kalium- und Natriumsalz sind rothviolett, Ammoniumsalz orangeroth gefärbt; die Lösungen der drei Salze sind orangeroth.

Das Dinitroorthodikresol ist wenig über seinem Schmelzpunkt unter theilweiser Zersetzung sublimirbar.

Die bei 130° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.26	55.25	— pCt.
H	3.95	4.24	— »
N	9.21	—	8.93 »
O	31.58	—	— »
	100.00.		

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Organisches Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.