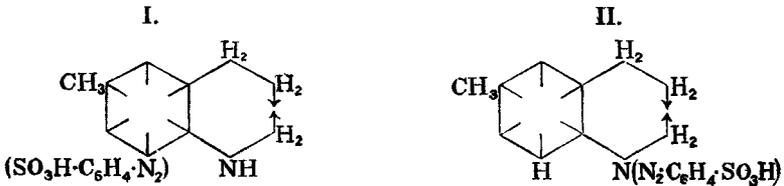


329. Eug. Bamberger und P. Wulz: Zur Charakteristik des Methylparatoluidins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft zu München.]

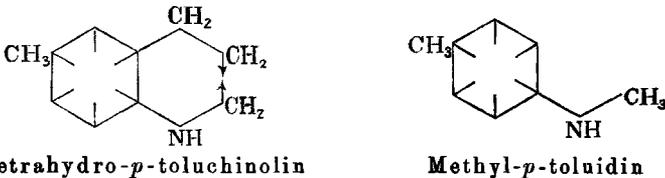
(Eingegangen am 15. Juni.)

Aus der vorangehenden Mittheilung ist zu ersehen, dass das Einwirkungsproduct von *p*-Diazobenzolsulfosäure auf Tetrahydro-*p*-toluchinolin aus einem Gemenge zweier Säuren besteht, nämlich aus Tetrahydro-*p*-toluchinolin-*o*-azobenzolsulfosäure (I) und der isomeren Diazoamidoverbindung (II):



Ein insofern nicht vorauszusehendes Resultat, als unter den Bedingungen, welche zu demselben geführt haben, nämlich bei Gegenwart reichlicher Quantitäten Salzsäure, Diazoamidkörper nicht zu entstehen pflegen ¹⁾. Man weiss ja, dass letztere durch Mineralsäuren zerlegt werden, sofern diese nur in genügender Menge zugegen sind.

Das Exceptionelle einer derartigen Beobachtung veranlasste uns, das monocyclische Analogon des Tetrahydro-*p*-toluchinolins, nämlich das Methyl-*p*-toluidin ²⁾



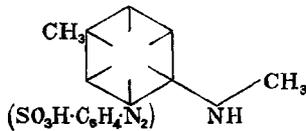
denselben Bedingungen auszusetzen wie jenes. Bei unbedingter Gültigkeit des Hydrirungsgesetzes durfte auch hier die Bildung einer sulfirten Diazoamidoverbindung neben dem isomeren Farbstoff in stark mineralaurer Lösung erwartet werden.

¹⁾ Bernthsen und Goscke haben (diese Berichte XX, 924) aus Monomethylanilin und Diazobenzolsulfosäure ebenfalls ein Gemisch von sulfirter Amidoazoverbindung (Monomethylorange) und sulfirter Diazoamidoverbindung erhalten — aber nur in dem Falle, dass die Anwesenheit von Mineralsäure ausgeschlossen war. Hier ist eben der Widerstand, welchen die paraständige Methylgruppe der Farbstoffbildung entgegensetzt, nicht zu überwinden.

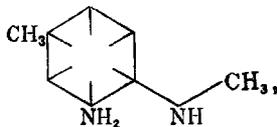
²⁾ Vergl. die Einleitung der vorangehenden Mittheilung.

Das Gesetz hat sich denn auch glänzend bewährt. Nicht allein, dass der Verlauf der Reaction bei beiden Basen bis ins Kleinste genau übereinstimmte — auch die äusseren Erscheinungen, welche denselben begleiten, zeigten die vorhandene Analogie auf geradezu überraschende Weise an.

Trägt man in die, mit reichlichen Mengen Schwefelsäure versetzte Lösung von salzsaurem Methyl-*p*-toluidin Diazobenzolsulfosäure ein, so färbt sie sich rasch röthlich violett und nach wenigen Stunden ist sie mit violetten, stark flimmernden Nadeln erfüllt, in welchen reine Methyl-*p*-toluidin-*o*-azobenzolsulfosäure vorliegt:

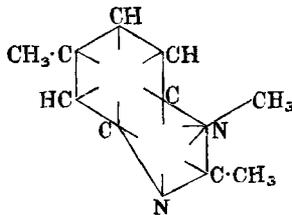


Die Natur der Spaltungsproducte lässt keinen Zweifel über die Richtigkeit dieser Formel: man erhält neben Sulfanilsäure *o*-Amidomethyl-*p*-toluidin,



welches sich identisch erwies mit der von Gattermann ¹⁾ durch Reduction des *m*-Nitromethyl-*p*-toluidins erhaltenen Base.

Die Orthostellung der beiden basischen Substituenten wurde überdies — abgesehen von charakteristischen Farbreactionen — durch die Darstellung des betreffenden Methylimidazols erwiesen. Dasselbe durch Kochen mit Eisessig leicht zu erhalten und durch die Formel

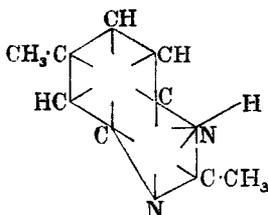


darstellbar — konnte ebenfalls mit einem bereits bekannten, und auf anderem Wege bereiteten Körper identificirt werden, nämlich mit jener Base, welche Niementowski ²⁾ bei der Reduction von methylirtem *m*-Nitro-*p*-acettoluid erhalten und als Methyläthenyltolylendiamin

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1487.

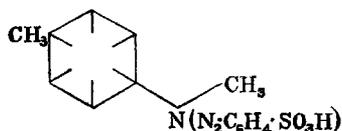
²⁾ Diese Berichte XX, 1878

bezeichnet hat¹⁾. Der nämliche Körper ist auch kürzlich von Bamberger und Lorenzen — die betreffenden Versuche²⁾ werden erst später mitgeteilt werden — durch Methylierung des α, m -Dimethylbenzimidazols



hergestellt worden.

Wie beim hydrirten *p*-Toluchinolin trifft man auch bei der Kupplung des Methyl-*p*-toluidins die sulfirte Diazoamidoverbindung — hier von der Formel



— im Filtrat der Farbsäure an. Ihre Reindarstellung wird durch die Schwerlöslichkeit des hübsch krystallisirten Natriumsalzes wesentlich erleichtert. Die Farblosigkeit, die Spaltung durch Säuren in Stickstoff, die ursprüngliche Base und Phenolsulfosäure, die Verpuffungserscheinungen beim Erhitzen, die Wirkung auf Resorcin und α -Naphthylamin — alles das ist eine genaue Wiederholung der in der vorangehenden Mittheilung beim Hydro-*p*-toluchinolin behandelten Erscheinungen.

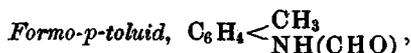
Auch die Einwirkung des reinen krystallisirten Diazobenzolchlorids ist dieselbe, gleichviel ob man es auf salzsaures Tetrahydro-*p*-toluchinolin oder auf salzsaures Methyl-*p*-toluidin einwirken lässt. Wir können uns daher mit folgender für beide Basen gültiger Angabe begnügen: findet die Reaction bei Gegenwart von Natriumacetat statt, so scheidet sich ein hellgelbes Oel — die betreffende Diazoamidoverbindung — ab, und die Flüssigkeit bleibt farblos. Unterbleibt der Zusatz von Natriumacetat, so trübt sich auch dann die Flüssigkeit milchig in Folge der Bildung dieses Diazoamidokörpers, aber die Farbe der Lösung ist, nachdem ihr letzterer durch Aether entzogen, rothviolett in Folge der Bildung des isomeren Azofarbstoffs. Setzt

¹⁾ Wir benutzen die Hantz'sche Nomenclatur, indem wir die Anhydrobasen als »Imidazole« bezeichnen.

²⁾ Dieselben sind bisher nur in der Inaug.-Dissertation von J. Lorenzen, München 1891 niedergelegt worden.

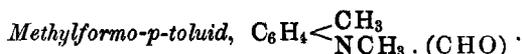
man endlich den beiden Chlorhydraten von vornherein etwas Mineralsäure hinzu, so ist überhaupt keine Einwirkung bemerkbar.

Zur Darstellung von chemisch reinem Monomethyl-*p*-toluidin benutzten wir denjenigen Weg, welcher Pictet und Crépieux ¹⁾ zum Monomethylanilin geführt hat. Wir stellten daher zunächst dar



indem wir die von Wallach ²⁾ für Bereitung von Formanilid gegebene Vorschrift befolgten. Die Ausbeute ist alsdann nahezu quantitativ.

100 g *p*-Toluidin und 100 g krystallisirbarer Ameisensäure werden eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und darauf durch Destillation unter stark vermindertem Druck (auf dem Wasserbad bei 20—30 mm) von Wasser und überschüssiger Ameisensäure befreit. Der Rückstand wird noch einige Zeit auf 250° unter gewöhnlichem Druck erhitzt, um geringe Mengen unveränderten Toluidins zu entfernen. Die Formylverbindung zu destilliren, ist nicht rathsam, da sie sich dabei theilweise zersetzt, wie an den Schwankungen des Siedepunkts und dem intensiv auftretenden Carbylamingeruch bemerkt werden kann. Die also behandelte Reactionsmasse erstarrt leicht zu einem bei 52° schmelzenden Krystallkuchen. Derselbe wird zerrieben, einige Stunden mit salzsäurehaltigem Wasser stehen gelassen und aus Aether umkrystallisirt; die Formylverbindung hinterbleibt in grossen, farblosen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 53°. Hübner ³⁾ giebt 45°, Tobias ⁴⁾ 52° an.



Zur Darstellung dieses — bisher noch nicht bekannten — Körpers wurden 13.5 g Formtoluid, in wenig Alkohol gelöst, mit 15 g Jodmethyl versetzt und dann auf einmal mit einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung von 5.6 g Kaliumhydrat übergossen. Man muss schnell einen Rückflusskühler aufsetzen, um den Folgen der jetzt eintretenden, indess bald zu Ende verlaufenden, lebhaften Siedereaction vorzubeugen. Nach halbstündigem Erwärmen auf kochendem Wasserbade wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand einige Male ausgeäthert. Beim Destilliren der mit Kaliumcarbonat getrockneten Aetherlösung steigt das Thermometer rasch auf 265° und bei 273—277° geht die Hauptmenge über. Der unangenehme Geruch des Destillats deutet auf geringe Zersetzung hin. Das übergehende Oel erstarrt

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1106.

²⁾ Diese Berichte XVI, 145.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 372.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2446.

leicht zu grossen Prismen, welche — durch poröses Porcellan von anhaftendem Oel befreit — spröde und weiss werden und in diesem Zustande den Schmelzpunkt 30° zeigen.

0.1634 g — exsiccator trocken — gaben 0.4317 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{11}NO$	Gefunden
C	72.48	72.05 pCt.
H	7.38	7.61 „



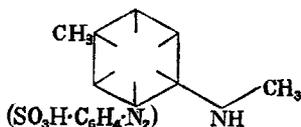
wird aus der vorhergehenden Verbindung durch einstündige Digestion mit rauchender Salzsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten. Die Base geht unter einem Druck von 715 mm bei $207-209^{\circ}$ über. Thomsen ¹⁾ giebt 208° , Noelting ²⁾ $206-207^{\circ}$ an.

Da bisher nur das Platinsalz derselben beschrieben ist, so stellten wir das hübsch krystallisirende Chlorhydrat dar, indem wir die ätherische Lösung des methylirten Toluidins unter Kühlung mit Salzsäure fällten und den Niederschlag durch Lösen in möglichst wenig Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Aether in Form feiner, schneeweisser, stark glänzender Nadelchen zur Abscheidung brachten. Bei langsamer Krystallisation erhält man grosse, glasglänzende Prismen. Das Salz schmilzt bei 119.5° . In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt seine wässrige Lösung nach kurzer Zeit eine röthlich braune, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine kastanienbraune Färbung.

Sollte in Folge fehlerhafter Darstellung dem Methyl-p-toluidin unverändertes Toluidin beigemischt sein, was sich im Schmelzpunkt des salzsauren Salzes bemerkbar macht, so benutzt man zur Reinigung das Nitrosamin; Krystallisation des Chlorhydrats führt, wenn auch öfter wiederholt, nicht zum Ziel. Man versetzt die verdünnte schwefelsaure Lösung des fraglichen Gemenges so lange unter Kühlung mit Natriumnitrit, bis in einer Probe mit Hülfe von Jodkaliumstärkepapier eben salpetrige Säure nachweisbar ist. Das sofort ausfallende Nitrosamin, welches nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung in spröden, noch braungelb gefärbten, glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt $52-53^{\circ}$ hinterbleibt, wird ohne weitere Reinigung mit Zinngranalien und der dreifachen Menge starker Salzsäure bei Siedetemperatur denitrosirt. Das Chlorhydrat der so erhaltenen Base zeigt sofort den richtigen Schmelzpunkt von 119.5° .

¹⁾ Diese Berichte X, 1584.

²⁾ Diese Berichte XI, 2281.

Methyl-p-toluidin-o-azobenzolsulfosäure

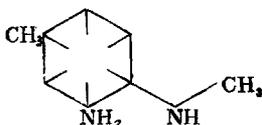
2 g salzsaures Methyltoluidin werden in 20 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und allmählich unter Kühlung mit 2.3 g Diazobenzolsulfosäure versetzt, welche in 150 g Wasser suspendirt sind. Die Flüssigkeit färbt sich bald röthlich violett. Nach 10—12stündigem Stehen ist sie dunkel bordeauxroth und mit violetten, metallisch flimmernden Nadeln durchsetzt, welche nach dem Trocknen beim Drücken mit dem Spatel einen bronceglänzenden, violetten Strich hinterlassen. Man erhält aus 6 g Chlorhydrat 5.5 g.

Die Farbsäure ist ziemlich leicht in kochendem Wasser — mit dunkel himbeerrother Farbe — löslich und krystallisirt beim Erkalten in tiefvioletten, fast schwarzen, prachtvoll glasglänzenden Prismen vom Aussehen des Jet. In Alkohol ist sie leicht löslich (dunkel weinroth), ebenso in Eisessig (violettroth) und concentrirter Schwefelsäure (kirschroth). Der Schmelzpunkt liegt bei 198—199°. Sie färbt Wolle und Seide in saurem Bade dunkel orange.

0.1565 g gaben 18.8 ccm Stickstoff, Barom. 709.5°, Temp. 7°.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3SO_3$	Gefunden
N 13.77	13.60 pCt.

Das Natriumsalz scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Kochsalz in hochrothen, krystallinischen Flocken ab, welche beim Stehen unter Wasser in irisirende kleine Blättchen übergehen.

o-Amidomethyl-p-toluidin

Die Reduction des Farbstoffs wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt. Die Flüssigkeit behält auch nach vollendeter Reduction einen schmutzig braunen Ton. Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Spaltbase fällt das Chlorhydrat in röthlichen Flocken aus, welche hier ebensowenig wie beim salzsauren Amidotetrahydro-p-tolachinolin ohne Verschmierung filtrirbar sind und daher nach den in der vorangehenden Abhandlung enthaltenen Angaben möglichst schnell in alkoholische Lösung gebracht werden müssen. Es krystallisirt in kleinen, glasglänzenden Prismen, welche

nach einmaligem Umkrystallisiren farblos sind. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch vorsichtigen Aetherzusatz weitere Mengen. Das Salz beginnt bei 175° zu schmelzen und zersetzt sich bei 180—185° unter starker Gasentwicklung.

Wie alle Orthodiamine färbt sich auch unsere Base mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat in saurer Lösung tiefroth; ähnlich wirkt Chlorkalk. Die durch letzteren erzeugte Färbung hellt sich beim Erwärmen auf, indem gleichzeitig braune Flocken abgesondert werden. Oxynaphtochinon gegenüber zeigt sie die Rosindonreaction¹⁾. Man bemerke stets die Analogie mit der analogen Chinolinbase.

I. 0.1778 g des Chlorhydrats gaben 22.8 ccm Stickstoff, Barom. 708 mm, Temp. 10°.

II. 0.1326 g gaben 0.1810 g Silberchlor.

Ber. für C₈H₁₃N₂, 2 HCl

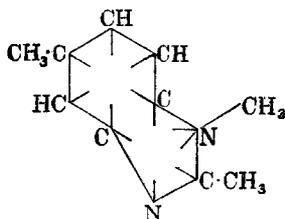
N 14.21
Cl 33.97

Gefunden

I.	II.
14.24	— pCt.
—	33.97

Die freie Base, auf Zusatz von Natronlauge zunächst ölig ausfallend, krystallisirt aus Aether in farblosen, prismatischen Tafeln vom Schmelzpunkt 43° und ist identisch mit dem Reductionsproduct des Nitromethyl-*p*-toluidins, welches Gattermann²⁾ dargestellt, aber kaum untersucht hat.

*αβ-Dimethyl-*m*-methylbenzimidazol*³⁾

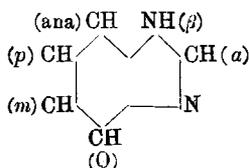


wird durch Kochen des salzsauren Diamins mit Eisessig und Natriumacetat erhalten. Die erkaltete, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit

¹⁾ S. die vorhergehende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1487.

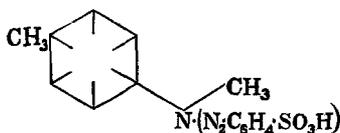
³⁾ Die Art, wie wir die Stellung der Substituenten in den Imidazolen bezeichnen, ist die beim Chinolin übliche:



scheidet das Imidazol beim Versetzen mit Ammoniak in braunen Flocken ab, welche nach dem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als gelblicher, durch poröses Porzellan weiss zu erhaltender Krystallbrei hinterbleiben. Durch Krystallisation aus kochendem Wasser oder Ligroïn — beide lösen in der Kälte erheblich weniger Substanz auf als bei Siedetemperatur — gewinnt man das Imidazol in prächtig glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt $141.5-142^{\circ}$. Auch durch Sublimation erhält man die Substanz selbst aus stark gefärbtem Material vollkommen rein und weiss.

Dieselbe ist identisch mit der Anhydrobase, welche Niementowski durch Reduction von Methylnitroparaacetyluid dargestellt hat. Wir können die Angaben dieses Autors bestätigen bis auf eine: dass der Schmelzpunkt durch Krystallisation aus Wasser erniedrigt werde. Das ist nicht richtig. Es ist blos scheinbar der Fall, wenn die Schmelzprobe nicht genügend — durch mehrstündiges Verweilen über Schwefelsäure — getrocknet ist; beachtet man dies aber, so findet man dieselbe Zahl, als wenn man Ligroïn zur Krystallisation verwendet.

Sulfrtes Benzoldiazoamidomethyl-p-toluidin



Versetzt man das Filtrat der Farbsäure mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so erfüllt es sich schnell mit stark flimmernden, schlierenbildenden, feinen Blättchen, welche in getrocknetem Zustande eine tricotfarbige, prachtvoll bronceglänzende Masse bilden. Man reinigt sie, indem man sie in verdünnter Schwefelsäure auflöst und durch Natriumacetat wieder zur Abscheidung bringt. Man erhält die Verbindung — das Natriumsalz der in der Ueberschrift bezeichneten Säure — auf diese Weise von rein weisser Farbe¹⁾. Andernfalls ist diese Operation zu wiederholen.

Das Salz ist durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet; die verdunstende Lösung setzt es in grossen, glimmerartigen Tafeln von schönem Bronzeglanz ab. In Alkohol, selbst heissem, ist es ziemlich schwer (übrigens nicht ohne Zersetzung) löslich; Aether scheidet es wieder ab.

Ueberlässt man die neutrale, wässrige Lösung sich selbst, so färbt sie sich allmählich roth, indem der isomere Azofarbstoff gebildet wird; Mineralsäuren verhindern diese Erscheinung.

¹⁾ Ueber Farbe der Diazoamidokörper s. Bernthsen und Goscke, diese Berichte XX, 924 und die vorangehende Mittheilung.

Beim Erhitzen bildet das Salz unter Verpuffung eine Pharaohschlange. Mit Resorcin und α -Naphtylamin giebt es die für Diazoamidokörper charakteristischen Färbungen.

I. 0.1709 g gaben 21.5 ccm Stickstoff, Barom. = 709 mm, Temp. = 8°.

II. 0.1655 g gaben 0.0344 g Natrium.

Ber. für $C_8H_{10}N-N_2-C_6H_4, SO_3Na$	Gefunden	
	I.	II.
N 12.85	12.85	— pCt.
Na 7.03	—	6.74 »

Das Silbersalz fällt nach kurzer Zeit in weissen glänzenden Nadeln aus, welche sich beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzen.

0.2657 g gaben 0.0696 g Silber.

Ber. für $C_8H_{10}N-N_2C_6H_4-SO_3Ag$	Gefunden
Ag 26.21	26.20 pCt.

Auch die Mehrzahl der übrigen Salze ist, wie Natrium- und Silbersalz, schwerlöslich und durch hübsches Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

Das Bleisalz fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser leicht auflöst und bei raschem Erkalten in wolligen Nadeln, bei langsamerem in prächtigen, flachen glänzenden Prismen abscheidet.

Baryum-, Calcium- und Cadmiumsalz erhält man als flimmernde Niederschläge, leicht beim Erwärmen sich lösend und beim Erkalten in flachen Nadeln von schönem Atlasglanz krystallisierend.

Das Kupfersalz entsteht als hellgrüne, beim Kochen leicht verschwindende, krystallinische Fällung. Die warme Lösung trübt sich indess rasch — vermuthlich in Folge der Bildung basischen Salzes.

Alle verändern sich mehr oder weniger beim Erwärmen ihrer Lösungen, indem sie sich roth färben. (Umlagerung in den Farbstoff?)

Beim Kochen mit Säuren spaltet sich die Sulfosäure unter lebhafter Stickstoffentwicklung wie alle Diazoamidokörper:



Das zurückgebildete Methyltoluidin wurde nicht nur an seinen Farbreactionen und an seinem bei 119.5° schmelzenden Chlorhydrat, sondern auch an seinem Nitrosamin erkannt, welches aus erkaltendem Ligroïn in herrlichen, atlasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 54° anschoss. Es wurde zum Ueberfluss durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

0.1305 g gaben 21.8 ccm Stickstoff. Barom. = 708.5 mm, Temp. = 10°.

Ber. für $C_8H_{10}N(NO)$	Gefunden
N 18.67	18.63 pCt.

Wir haben das Auftreten der sulfirten Diazoamidoverbindung selbst bei Gegenwart sehr erheblicher Mengen Mineralsäure constatirt. Als wir beispielsweise 1 g salzsaures Methyltoluidin bei Anwesenheit von 1 g concentrirter Schwefelsäure mit 1.3 g diazotirter Sulfanilsäure und 80 g Wasser in Reaction brachten, fanden sich auf drei Theile der Farbsäure zwei Theile der isomeren Diazoverbindung vor. Näheres über derartige Versuche, welche mit wechselnden Mengen Schwefelsäure ausgeführt wurden, findet man an anderer Stelle ¹⁾.

330. Rudolf Knietsch: Zur Geschichte und Chemie der Synthese von Indigosulfosäuren (Indigocarmin).

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im neunten Hefte dieser Berichte, Seite 1476 ff., veröffentlichte B. Heymann eine Mittheilung aus dem Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld über eine Synthese von Indigocarmin, welche auf der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenylglycocoll beruht.

Zur Geschichte dieser Synthese möchte ich mir erlauben die Thatsache festzustellen, dass ich dieselbe Reaction mit rauchender Schwefelsäure schon am dritten Tage ausgeführt habe, nachdem ich durch eine Privat-Mittheilung Karl Heumann's an die Badische Anilin- und Sodafabrik von dessen Alkalischemelze Kenntniss bekommen hatte.

In Folge dessen war die Badische Anilin- und Sodafabrik schon am 24. Juli 1890 in der Lage mein Verfahren notariell deponiren zu können, während nach B. Heymann's Angaben in diesen Berichten sein Verfahren erst im December 1890 zum Patent angemeldet worden ist.

Was mich aber hauptsächlich zu einem Eingehen auf diesen Gegenstand veranlasst, ist die eigenthümliche, meiner Ansicht nach irrige Auffassung B. Heymann's über den Verlauf der in Frage stehenden Reaction, welche am deutlichsten in folgendem Satze auf Seite 1477 zum Ausdruck kommt:

»Am zweckmässigsten verwendet man eine rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt, weil sich in diesem Falle der immer-

¹⁾ s. die Inaug.-Dissertat. von P. Wulz, München, 1891.