

Versetzt man die stark verdünnte Lösung des Salzes mit Säuren, so zeigt sich auch hier mit den drei Verbindungsstufen Farbenwechsel: bei Zusatz von Essigsäure wird die Lösung roth, bei Zusatz von Salzsäure violet. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes nimmt Seide den Farbstoff mit lebhaft rother Farbe auf.

Die Darstellung der freien Amidosäure geschieht in einfacher Weise durch Versetzen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Essigsäure bis zur sauren Reaction. Der entstehende Niederschlag wird beim Erwärmen krystallinisch und zeigt sich unter dem Mikroskope in Form blauer Nadeln. Nach dem Auswaschen und Trocknen besitzt die Substanz eine röthlichbraune Farbe, erscheint in dünner Schicht bei durchgehendem Lichte blau und schmilzt bei 139° C. unter lebhafter Gasentwicklung. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0.202 g Substanz lieferten 28 ccm Stickstoff bei 10° C. und 733 mm Druck.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{13}H_{14}N_4O_4$ | Gefunden |
| N 16.00 | 15.98 pCt. |

Die freie Amidosäure ist in Wasser unlöslich und auch in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen löslich. Aether und Aceton färben sich in Berührung mit der Substanz gelb, Chloroform und Eisessig roth. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Verbindung unter vorübergehender Violetfärbung mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe, letztere geht jedoch bei Zusatz von wenig Wasser in Roth über.

Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung nimmt Seide den Farbstoff mit gelbrother Farbe auf.

236. Arthur Weinberg: Ueber *p*-Amidoalkyl-*o*-toluidin.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Während das *p*-Amidodialkylanilin, dieses für die Farbenindustrie so überaus wichtige Durchgangsmaterial, nach allen Richtungen hin untersucht ist, kennt man das theoretisch nahestehende homologe *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin bis jetzt noch nicht. Zahlreich mögen allerdings die Versuche sein, die in den Laboratorien der grossen Fabriken angestellt worden sind, um zu diesem Analogon des werthvollen Diamins zu gelangen. Auf dem Wege aber, der zu dem Phenyl-derivat führt, kann man zum Tolylderivat nicht gelangen. Das

Dimethyl-*o*-toluidin giebt, wie Wurster und Riedel schon 1879 fanden¹⁾, keine Nitrosoverbindung; Diazokörper lassen sich bekanntlich mit Dimethyl-*o*-toluidin nicht vereinigen und beim Nitriren erhält man keine Paranitroverbindung.

Es ist gelungen, das *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin in anderer Weise zu erhalten und zwar ausgehend von dem von Fischer und Hepp²⁾ gefundenen *p*-Nitrosomonoäthyl-*o*-toluidin.

Bei der Darstellung dieser Nitrosoverbindung wurde die Beobachtung gemacht, dass die in analogen Fällen unumgängliche Anwendung alkoholischer Salzsäure hier durchaus nicht erforderlich war. Das Monoäthyl-*o*-tolylnitrosamin löst sich in concentrirter wässriger Salzsäure ohne jede Zersetzung als salzsaure *p*-Nitrosoverbindung auf. In bekannter Weise³⁾ wurde diese zum *p*-Amido-monoäthyl-*o*-toluidin reducirt. Zur Reinigung wird die Base am besten im doppelten Volumen Alkohol gelöst und die annähernd äquivalente Menge 50procentiger Schwefelsäure hinzugegeben. Beim Abkühlen der Lösung erhält man dann das neutrale Sulfat in grossen Krystallen, die durch Auswaschen mit Alkohol, worin sie kaum löslich sind, farblos und rein erhalten werden. Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Ber. für $C_9H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4$ |
|---|----------|---------------------------------------|
| S | 12.8 | 12.9 pCt. |

Durch Titration mit Normalnitrit wurde die merkwürdige Thatsache festgestellt, dass nur ein Molekül salpetriger Säure auf ein Molekül des secundär-primären Diamins verbraucht wurde. Die Einwirkung geht nicht weiter als bis zur Bildung einer Diazoverbindung, welche die bekannten charakteristischen Reactionen des diazotirten Dimethyl-*p*-phenylendiamins zeigte. Das aus dem Sulfat abgeschiedene *p*-Amido-monoäthyl-*o*-toluidin siedet unzersetzt bei 272° (corr.)

Wird diese Base mit einem Ueberschuss von Eisessig erhitzt, so nimmt die Diazoreaction rasch ab und verschwindet schliesslich fast ganz. Verdünnt man mit Wasser, so fällt das *p*-Acetamido-äthyl-*o*-toluidin in zähflüssiger Form aus. Beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung der Verbindung wird ein farbloses Oel erhalten, das nach kurzer Zeit zu einer spröden glasigen Masse erstarrt.

Das *p*-Acetamido-äthyl-*o*-toluidin bildet leichtlösliche Salze. Es zeigt die Eigenschaften eines secundären Monamins und absorbirt ein Aequivalent salpetriger Säure unter Bildung eines in Wasser unlöslichen Nitrosamins, das als gelbliches Oel erhalten wurde.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1796; neuerdings bestätigt durch Menton, Ann. Chem. Pharm. 263, 332.

²⁾ Diese Berichte XX, 2997.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 243, 307.

Wird die Acetverbindung mit der äquivalenten Menge Bromäthyl im geschlossenen Gefäss in alkoholischer Lösung erwärmt, so ist nach ca. 12 Stunden bei einer Probe nur noch eine geringe Trübung von Nitrosamin bei Zusatz von Nitrit wahrzunehmen. Zu der von Alkohol befreiten salzsauren Lösung des Reactionsproductes wird, so lange die salpetrige Säure absorbiert wird, Nitrit hinzugegeben, das gebildete Nitrosamin ausgeäthert und die wässrige Lösung vorsichtig alkalisch gemacht.

Das sich abscheidende Oel ist *p*-Acetamido-diäthyl-*o*-toluidin, eine starke einsäurige Base, vollständig indifferent gegen salpetrige Säure. Erwärmt man sie in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit Kalihydrat, so tritt Verseifung ein, die an der fortschreitenden Bildung eines diazotirbaren Amins verfolgt werden kann. Das abgeschiedene ölige Product der Verseifung wird in 2—3 Theilen Alkohol gelöst und ein Theil 50 procentiger Schwefelsäure hinzugefügt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Sulfat aus; es wird durch Waschen mit Alkohol rein erhalten. Alkalien scheiden aus seiner wässrigen Lösung das

p-Amidodiäthyl-*o*-toluidin

ab. Die reine Base ist farblos und verändert sich nicht an der Luft. Sie siedet unzersetzt bei 260—261°. Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Ber. für $C_{11}H_{18}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 73.9 | 74.1 pCt. |
| H | 10.6 | 10.1 » |
| N | 16.1 | 15.8 » |

Das *p*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin bildet gut krystallisirende Salze. Sulfat: farblose Prismen, die im Exsiccator verwittern.

| | Gefunden | Ber. für $C_{11}H_{18}N_2 \cdot H_2SO_4$ |
|---|----------|--|
| S | 11.4 | 11.6 pCt. |

Chlorhydrat: Glänzende Blättchen.

| | Gefunden | Ber. für $C_{11}H_{18}N_2 (HCl)$ |
|----|----------|----------------------------------|
| Cl | 16.0 | 16.5 pCt. |

Mit salpetriger Säure behandelt, geht die Base in eine leichtlösliche hellgelbe Diazoverbindung über.

Es wurde nun versucht, das *p*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin in den verschiedenen Farbstoffsynthesen an Stelle von *p*-Amidodiäthylanilin zu verwenden. Die Lauth'sche Reaction und die Indamin- (Safranin)-Bildung konnten am sichersten Aufschluss über das Verhalten des neuen Körpers geben. Aber es gelang weder mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid ein Thionin, noch mit Thioschwefelsäure und Chromat eine Thiosulfosäure, noch mit Monaminen und Chromat ein Indamin zu erhalten.

Dies anormale Verhalten des *p*-Amidodiäthyltoluidins gab Veranlassung zu einem näheren Studium des *p*-Amido-monoäthyl-*o*-toluidins, sowie überhaupt der tertiären und secundären Derivate des *o*-Toluidins. Alle bis dahin gemachten Beobachtungen trugen dazu bei die Vorstellung wach zu rufen, dass in dem dialkylierten *p*-Toluylendiamin die substituirte Amidogruppe sich gewissermaassen quaternär mit der Orthomethylgruppe verbunden und dass die secundäre Base dem tertiären Dimethyl-*p*-phenylendiamin nahe stehe. Für eine innere Bindung im Dialkyl-*o*-toluidin spricht ausser den chemischen Reactionen folgende physikalische Beobachtung. Vergleicht man die Siedepunkte des primären, secundären und tertiären Anilins und Toluidins, so ergeben sich folgende Differenzen¹⁾

| B a s e | Siedepunkt (corr.) | Differenz |
|---|-----------------------|-----------|
| Anilin | 182,5 | + 20 |
| Monoäthylanilin | 202,5—203 | |
| Diäthylanilin | 213—214 | + 11 |
| <i>o</i> -Toluidin | 197—198 | + 17 |
| Monoäthyl- <i>o</i> -toluidin | 214—214,5 | — 9 |
| Diäthyl- <i>o</i> -toluidin | 205—206 | |
| <i>m</i> -Toluidin | 202 | + 19 |
| Monoäthyl- <i>m</i> -toluidin | 221—222 | + 10 |
| Diäthyl- <i>m</i> -toluidin | 231—231,5 | |
| <i>p</i> -Toluidin | 198 | + 19 |
| Monoäthyl- <i>p</i> -toluidin | 217 | + 12 |
| Diäthyl- <i>p</i> -toluidin | 228,5—229 | |

Der Siedepunkt erhöht sich regelmässig entsprechend der Vergrösserung des Moleküls, nur bei der Diäthylirung des *o*-Toluidins sinkt der Siedepunkt.

¹⁾ Die Siedepunkte wurden mit sorgfältig gereinigten Basen neben einander bestimmt.

Die Annahme der pseudotertiären Natur des *p*-Amidomonoalkyl-*o*-toluidins wurde durch die Versuche bestätigt. Der Lauth'schen Reaction unterworfen, liefert es das Thionin ebenso glatt wie Dimethyl-*p*-phenylendiamin, während bekanntlich aus Monoalkyl-*p*-phenylendiamin nur geringe Mengen Farbstoff entstehen.¹⁾ Analog verhält es sich auf allen Gebieten. Es lässt sich glatt in Indamine überführen und liefert quantitativ Thiosulfosäure. Da Thiosulfosäuren secundärer Basen bisher nicht bekannt sind, mag kurz erwähnt werden, dass die *p*-Amidomonoäthyl-*o*-toluidinthiosulfosäure in farblosen glänzenden Prismen erhalten wird, wenn man der von Bernthsen²⁾ für die Einführung des Thioschwefelsäurerestes in das Phenylendiamin gegebenen Vorschrift folgend, äquivalente Mengen *p*-Amidomonoäthyl-*o*-toluidin und Thioschwefelsäure mit einer einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromat oxydirt. Die Säure ist in Wasser nahezu unlöslich.

Die Analyse ergab:

| | | |
|---|----------|-------------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_9H_{14}N_2S_2O_3$ |
| S | 23.7 | 24.4 pCt. |

Schliesslich sei noch auf eine merkwürdige Thatsache hingewiesen, die zur Stütze der aufgestellten Hypothese dient: Dialkyl-*o*-toluidin lässt sich weder mit Aldehyden der Fettreihe noch mit aromatischen Aldehyden condensiren, während Monoalkyl-*o*-toluidin sich mit Aldehyden glatt zu den entsprechenden Diamidoditolylmethanderivaten vereinigt. Die Leukobasen aus Monoalkyl-*o*-toluidin lassen sich ferner (im Gegensatz zu den analogen Derivaten aus Monoalkylanilin) leicht und glatt in die Carbinole überführen.

Es ist seltsam, dass eine so bequem zugängliche Substanz wie Monoäthyl-*o*-toluidin bisher niemals zu technischen Zwecken verwendet worden ist. Die daraus abgeleiteten Farbstoffe sind technisch wesentlich verschieden von den analogen Derivaten des Dimethylanilins und übertreffen diese zum Theil an Schönheit und Intensität.

Das negative Verhalten des Dialkyl-*o*-toluidins hat augenscheinlich die Techniker vom Studium der Alkylderivate des *o*-Toluidins zurückgehalten.

Mainkur, im Mai 1892. Anilinfarbenfabrik Cassella & Co.

¹⁾ Bernthsen und Goske, diese Berichte XX, 925.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 251, 50.