

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass bei der Reaction von Anilin auf Oxazimfarbstoffe der Anilinrest mit Stickstoffbindung in den Kern eintritt.

Wie Anilin wirken andere primäre Amine der aromatischen und einige secundäre der Fettreihe. Dabei scheint die zur Imidgruppe des Oxazimrings in Para befindliche Stelle bevorzugt zu werden.

Beim Gallocyanin, wo eine solche Parastelle nicht vorhanden ist, wird der Anilinrest durch die labile Carboxylgruppe in deren Stelle, also in Ortho zum Imidstickstoff, dirigirt. Die Reaction scheint aber nur dann einzutreten, wenn eine solche leicht verdrängbare Gruppe an dieser Stelle vorhanden ist.

Resorufin (Oxyphenoxazon) und Resorufamin (Amidophenoxazon oder Oxyphenoxazim), welche besetzte Para- aber freie Orthostellen enthalten, reagiren nicht mit Anilin oder analogen Basen, während beim Gallocyanin, wo die Parastelle durch Hydroxyl, die Orthostelle durch die Carboxylgruppe besetzt ist, die Reaction mit grosser Leichtigkeit vor sich geht.

Basel, Universitätslaboratorium.

450. B. Nietzki und Emil Rehe: Ueber Dinitrochlortoluol und die Synthese von Azinfarbstoffen mittels desselben.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Dinitroderivate gechlorter Toluole war bisher noch sehr wenig bekannt. Zweck der vorstehenden Arbeit ist, diese Lücke auszufüllen und zugleich einige neue Farbstoffe aus der Klasse der Indamine und Eurbodine in ähnlicher Weise darzustellen, wie dieses von Nietzki und Ernst mit Hilfe des asymmetrischen Dinitrochlorbenzols geschehen ist.

Orthochlortoluol (nach Sandmeyer's Methode aus *o*-Toluidin dargestellt) wird durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure in ein Dinitroderivat übergeführt. Auf 1 Theil des Chlortoluols wurden 3 Theile Salpetersäure von 1.48 spec. Gewicht und 9 Theile concentrirte Schwefelsäure angewandt. Zunächst wird das Chlortoluol unter Kühlung in das Säuregemisch eingetragen und alsdann einige Stunden auf 80° erhitzt. Beim Aufgiessen auf Eis schied sich der Nitrokörper in Form eines theilweise krystallinisch erstarrenden Oels ab.

Die Krystalle wurden von dem Oel getrennt. Letzteres ging nach monatelangem Stehen bis auf einen kleinen Rest in Krystalle über, welche sich mit den zuerst gewonnenen als identisch erwiesen, und da diese sich als einheitliches Product erkennen liessen, scheint die Bildung von Isomeren nur in verschwindend kleiner Menge stattzufinden. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Hauptproduct bildet nahezu farblose, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 45°.

Die Analyse zeigte, dass hier Dinitrochlortoluol vorlag.

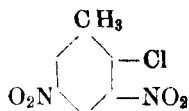
Ber. für C ₇ H ₅ N ₂ O ₄ Cl		Gefunden		
C	39.2	38.96	—	— pCt.
H	2.3	2.43	—	— »
N	12.93	—	13.21	— »
Cl	16.39	—	—	16.13 »

Die Stellung dieses Dinitrochlortoluols wird durch folgende Thatsachen festgestellt:

1. Durch Erhitzen des Körpers mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein Dinitrotoluidin vom Schmelzpunkt 208°, welches sich mit dem von Städell¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitro-*o*-kresoläthyläther gewonnenen Dinitro-*o*-toluidin identisch zeigte.

2. Durch Kochen des Dinitrochlortoluols mit alkoholischer Kalilauge geht dieses in das bei 85° schmelzende, von Nölting und Salis²⁾ untersuchte Dinitro-*o*-kresol über.

Aus der bekannten Constitution dieser beiden Körper ergibt sich die Stellung der Nitrogruppen im Dinitrochlortoluol nachstehender Formel gemäss:



Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dinitrochlortoluol leicht in ein Chlortoluyldiamin übergeführt.

Dasselbe krystallisirt im freien Zustande aus Wasser in centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 73°.

Ber. für C ₇ H ₅ Cl(NH ₂) ₂		Gefunden		
C	53.67	53.99	—	pCt.
H	5.4	5.67	—	»
N	17.89	—	17.75	»

¹⁾ Liebig's Annalen 217, 183.

²⁾ Diese Berichte XIV, 987.

Die Salze der Base sind gut krystallisirbar, aber im Wasser ziemlich leicht löslich. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat.

Das Dinitrochlorotoluol zeigt die gleiche Reactionsfähigkeit wie das entsprechende Benzolderivat, das Chloratom wird durch Behandlung mit Aminen sehr leicht gegen den Rest der Amidogruppe eingetauscht.

Das durch Einwirkung von Anilin entstehende Dinitrotolylphenylamin bildet schöne rothe Blättchen vom Schmelzpt. 169°.

	Berechnet	Gefunden	
C	57.14	57.08	— pCt.
H	4.03	4.25	— »
N	15.38	—	15.70 »

Bei der Einwirkung auf *p*-Phenylendiamin scheint die Reaction beim Dinitrochlorotoluol entschieden weiter zu gehen als bei Anwendung des Dinitrochlorbenzols. Während hier fast ausschliesslich das primäre Einwirkungsproduct (Dinitroamidodiphenylamin) entsteht, wirken mit Vorliebe 2 Moleküle Dinitrochlorotoluol auf ein Molekül des Diamins unter Bildung eines Tetranitroditolyl-*p*-phenylendiamins von der Formel $C_7H_5(NO_2)_2 \cdot NH C_6H_4 NH C_7H_5(NO_2)_2$.

Das Dinitrotolylamidophenylamin bildet in Alkohol schwer lösliche, bei 170° schmelzende, fast schwarze Nadeln. In heisser, verdünnter Schwefelsäure ist es leicht löslich. Beim Erkalten scheidet diese Lösung ein gelbes Sulfat ab.

Die Analyse des Körpers entsprach der erwarteten Formel $C_{13}H_{12}N_4O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	54.13	53.87	— pCt.
H	4.16	4.48	— »
N	19.44	—	19.63 »

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 210° schmelzendes Acetylderivat.

Das oben erwähnte Tetranitroditolyl-*p*-phenylendiamin lässt sich, vermöge seiner Unlöslichkeit in heissen verdünnten Säuren, leicht von ersterem Product trennen. Es wurde durch Krystallisation aus Nitrobenzol, dem einzigen brauchbaren Lösungsmittel, gereinigt. Es bildet kleine, braunrothe, über 330° schmelzende Nadeln. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $C_{19}H_{16}N_6O_8$.

	Berechnet	Gefunden
N	17.99	18.10 pCt.

Es wurden ferner dargestellt ¹⁾:

Dinitrotolyl- β -Naphtylamin, hellrothe, bei 142° schmelzende Prismen.

Dinitroditolylamin mit Dinitrochlortoluol und *o*-Toluidin, braune Nadeln, Schmelzpunkt 135°.

Dinitroamidoditolylamin mit Dinitrochlortoluol und *m*-Toluylen-diamin. Bronzene, bei 148° schmelzende Blättchen.

Durch Einwirkung von Dinitrochlortoluol auf Dimethylparaphenylen-diamin entsteht ein Körper, welcher sich von dem oben beschriebenen Dinitrotolylamidophenylamin durch die Gegenwart von 2 Methylgruppen an Stelle der Amidwasserstoffe unterscheidet. Dieser Körper beanspruchte um so mehr ein erhöhtes Interesse, als er voraussichtlich durch Reduction in eine Base übergeführt werden konnte, welche sich von der Leukobase des von Witt entdeckten Toluylenblaus nur durch die Stellung einer Methylgruppe unterscheidet.

Der durch Einwirkung oben genannter Reagentien erhaltene Nitrokörper bildet braunschwarze Nadeln, welche sich leicht in heissen verdünnten Mineralsäuren lösen.

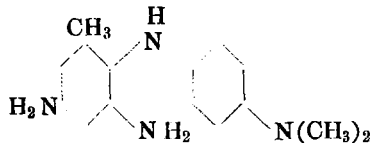
	Berechnet		Gefunden
C	56.96	56.77	— pCt.
H	5.03	5.38	— »
N	17.70	—	17.88 »

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt, und concentrirte Salzsäure scheidet aus der Reductionsflüssigkeit ein farbloses krystallinisches Zinndoppelsalz aus.

Das durch Entzinnen erhaltene salzsaure Salz ist sehr leicht oxydirbar und konnte deshalb nicht rein dargestellt werden.

Schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel, geht es in einen blauen, in seiner Nüance dem Toluylenblau ähnlichen Körper über.

Der Base muss ihrer Entstehung zufolge die folgende Constitutionsformel zukommen,



während in der Leukobase des Toluylenblaus die Methylgruppe sich zum Imidstickstoff in Metastellung befindet. Es wurde nun aus der Base der dem Toluylenroth entsprechende Eurhodinfarbstoff dargestellt, wobei wir uns des folgenden Verfahrens bedienen.

¹⁾ Vergl. E. Rehe, Inauguraldissertation. Basel 1891.

30 g des bei der Reduction erhaltenen Zinndoppelsalzes wurden in ca. 1 Liter Wasser gelöst und die Lösung durch Zusatz von Calciumcarbonat völlig neutralisirt. Man fügt nun 30 g Weldonbraunstein (von 60 pCt. MnO_2) hinzu und erhitzt solange auf dem Wasserbade, bis die Farbe völlig in Rothbraun umgeschlagen ist und ein Tropfen auf Filtrirpapier nicht mehr mit blauem Rand ausfließt.

Nach dem Abfiltriren befindet sich das Azin im Rückstand, und muss durch Auskochen mit Alkohol dem vorhandenen Braunstein entzogen werden.

Durch Fällern mit Wasser und Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol konnte der Körper in hübschen kupferglänzenden Nadeln erhalten werden.

Die Base ist bei 100^0 getrocknet wasserfrei und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Witt'schen Toluylenroth, welches sein Krystallwasser erst bei 160^0 verliert. In heissem Wasser löst sie sich mit gelbbrauner Farbe in Aether mit der bekannten grüngelben Fluorescenz, die der ganzen Farbstoffklasse eigen ist. Die Salze sind denen des Toluylenroths sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch von diesen durch eine gelbstichigere Nüance, welche die Seidenfärbung zeigt. Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht hier wie dort eine grüne Lösung, welche beim Verdünnen den bekannten Uebergang durch Blau in Roth zeigt.

Die Analyse der Base bestätigte die Formel: $C_{15}H_{16}N_4$

	Berechnet	Gefunden	
C	71.42	71.53	— pCt.
H	6.33	6.69	— »
N	22.22	—	22.09 »

Die Constitution des Körpers ist durch die Bildung gegeben, und der Unterschied vom Toluylenroth wird durch folgende Formeln verdeutlicht:

