

466. A. Bernthsen: Ueber *m*-Amidodialkyl-*o*-toluidine  
 $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NH_2)$  und deren Ueberföhrbarkeit in Me-  
 thylenblaufarbstoffe.

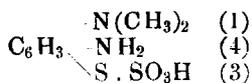
(Eingegangen am 14. October.)

Schwefelhaltige Farbstoffe der Thioningruppe (Methylenblau etc.) sind aus Paradiaminen bekanntlich nach mehreren verschiedenen Verfahren darstellbar. Das älteste derselben besteht in der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf Paradiamine (Lauthsche Reaction) und ist sowohl auf *p*-Phenylendiamin<sup>1)</sup> und die Paramidoderivate von Dimethylanilin und anderen tertiären Aminem<sup>2)</sup>, als auch auf diejenigen secundärer aromatischer Amine, wie Monoäthyl-*p*-phenylendiamin<sup>3)</sup> und Monoäthyl-*p*-toluylendiamin<sup>4)</sup>,

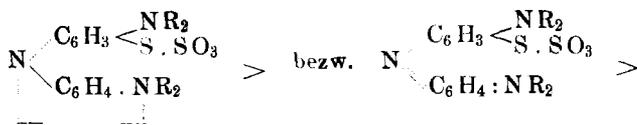


angewendet worden.

Die neueren Verfahren bestehen im Wesentlichen darin, dass man gleiche Moleküle eines Paradiamins, eines Monamins und eines Hyposulfits mit Oxydationsmitteln in geeigneter Weise behandelt<sup>5)</sup> (»Thiosulfonsäureverfahren«). Die wissenschaftliche Bearbeitung der hierbei stattfindenden Vorgänge, über welche ich vor einigen Jahren berichtet habe<sup>6)</sup>, ergab, dass zunächst die Paradiamine mit einem Molekül unterschwefliger Säure unter dem oxydirenden Einfluss eines Atoms Sauerstoff zu Thiosulfonsäuren, z. B. Amidodimethylanilin-thiosulfonsäure,



zusammentreten, dass diese Verbindungen, gleich schwefelfreien Paradiaminen, bei gemeinsamer Oxydation mit Monaminen grüne Indamine, z. B. Tetramethylindaminthiosulfonat,



<sup>1)</sup> Lauth, diese Berichte (1876) IX, 1035.

<sup>2)</sup> H. Caro, D. R.-P. No. 1886.

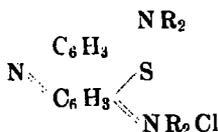
<sup>3)</sup> D. R.-P. No. 12932 (K. Oehler); Bernthsen und Goske, diese Berichte XX, 924.

<sup>4)</sup> E. Kock, Ann. Chem. Pharm. 243, 307.

<sup>5)</sup> C. Roth, D. R.-P. No. 38573, Engl. Patent No. 43 (1886); D. R.-P. No. 45839; D. R.-P. No. 46805 und Zusätze.

<sup>6)</sup> A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 251, 1.

liefern, und letztere dann weiter durch Oxydation unter geeigneten Bedingungen in die blauen Farbstoffe, z. B. Methyleneblau,



übergehen.

Aus der Erkenntniß der chemischen Vorgänge haben sich auch die Vorbedingungen ergeben, unter welchen allein eine Thioninfarbstoffbildung eintreten kann. Unter den Paradiaminen sind offenbar nur diejenigen verwendbar, welche noch eine freie, nicht alkylierte Amidogruppe besitzen, also diejenigen von der Formel



Das Tetramethyl-*p*-phenylendiamin vermag daher, wie früher gezeigt, keine Thioninfarbstoffe mehr zu geben. Die zweite Amidogruppe der Paradiamine kann hingegen der Theorie nach beliebig frei oder mono- oder dialkyliert sein. Ein Gleiches gilt von der Amidogruppe des zu verwendenden Monamins, für welches theoretisch nur die Beschränkung besteht, dass die Parastellung zu dieser Amidogruppe nicht besetzt sein darf.

Es war somit ohne Weiteres vorauszusehen, dass die gleichen Reactionen sich auch in der homologen Tolyldreihe verwirklichen lassen würden. Thatsächlich waren bereits im D. R.-P. No. 38573 bzw. dem entsprechenden englischen Patente No. 43 (1886) unter den reactionsfähigen Diaminen Paratolylendiamin und seine alkylierten Derivate namhaft gemacht und unter den Monaminen das *o*-Toluidin und dessen Methyl- oder Aethylderivate als verwendbar bezeichnet worden.

Eine Ausdehnung der wissenschaftlichen Untersuchung auf dieses Gebiet erschien daher damals nicht erforderlich.

Neuerdings hat nun Hr. A. Weinberg<sup>1)</sup> das Verhalten des »*p*-Amidodialkyl-*o*-toluidins« untersucht und giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, aus *p*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin mit Thioschwefelsäure und Chromat eine Thiosulfonsäure zu erhalten. Hiernach würden also daraus auch keine Thioninfarbstoffe darstellbar sein.

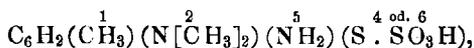
Dieses negative Ergebniss steht mit meinen eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiete nicht im Einklang, indem ich bereits vor einiger Zeit gefunden habe, dass das *m*-Amido-dimethyl-*o*-toluidin ( $\text{CH}_3:\text{N}(\text{CH}_3)_2:\text{NH}_2 = 1:2:5$ ) sich bei der gemeinsamen Oxydation mit Hyposulfit anstandslos in die zugehörige Thiosulfonsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 1610.

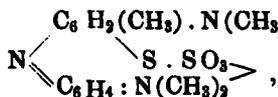
und weiter durch Zusammenoxydiren mit Dimethylanilin etc. in einen dem Methylenblau sehr ähnlichen Farbstoff überführen lässt, und seither noch besonders constatirt habe, dass auch das *m*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin sich gleichartig verhält.

Angesichts dieses Widerspruchs halte ich es für angezeigt, hier etwas ausführlicher die Ergebnisse meiner diesbezüglichen unter Mitwirkung von Hrn. Dr. B. Beyer, Chemiker an der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen a. Rh. ausgeführten Untersuchungen zu beschreiben.

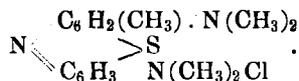
Das erforderliche, bis jetzt noch nicht beschriebene Amido-dimethyl-*o*-toluidin, sowie die entsprechende Aethylverbindung wurden nicht auf dem von Weinberg gewählten Wege (Weiteralkylierung des Monoalkyldiamins), sondern in der Art dargestellt, dass das Nitro-*o*-toluidin vom Schmelzpunkt 129°.5 ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$ ) alkylirt, die Dialkylverbindung von mitgebildeter Monoalkylverbindung getrennt, und erstere dann reducirt wurde. Das leicht rein zu erhaltende Amidodimethyl-*o*-toluidin liefert mit Thiosulfat und Chromat in vortrefflicher Ausbeute eine gut charakterisirte Thiosulfonsäure,



diese mit Dimethylanilin das grüne unlösliche Indaminthiosulfonat



und dies bei weiterer Verarbeitung das »Homomethylenblau«,



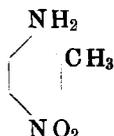
Aehnlich verhält sich das Amidodiäthyl-*o*-toluidin.

Ausser den besprochenen ist auch das isomere Dimethyl-*p*-toluylendiamin, *o*-Amido-dimethyl-*m*-toluidin,



welches Wurster und Riedel 1879<sup>1)</sup> aus *m*-Toluidin dargestellt haben, einer erneuten Prüfung unterworfen worden. Hierbei hat sich die Angabe des englischen Patentes No. 43 (1886) über die Ueberführbarkeit dieser Base in blaue schwefelhaltige Farbstoffe (Thiosulfonsäuremethode) als völlig zutreffend erwiesen. Es verdient Erwähnung, dass die zwei isomeren Dimethyltoluylendiamine sich u. a. dadurch unterscheiden, dass nur das letztere nach der Lauth'schen Reaction Blau liefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1801.

*m*-Nitro-*o*-toluidin,

ist zuerst von Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup> durch Nitriren von Acet-*o*-toluid dargestellt worden; Lellmann und Würthner<sup>2)</sup> geben für dasselbe den Schmelzpunkt 129.5<sup>0</sup> an. Dass in dieser Verbindung thatsächlich die Nitro- und die Amidogruppe sich zu einander in *p*-Stellung befinden, ergibt sich daraus, dass das durch Reduction erhaltene Toluylendiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid einen violetten Thioninfarbstoff liefert, und dass es beim Erhitzen mit Eisenchloridlösung den charakteristischen Chinongeruch entwickelt (vgl. R. Nietzki, diese Berichte XII, 2237). Die Reinheit der verwendeten Substanz wurde sowohl durch Schmelzpunkt als auch Analyse controlirt.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	55.26	55.36 pCt.
H	5.26	5.20 »
N	18.42	18.34 »

Die Methylierung des *m*-Nitro-*o*-toluidins wurde im Wesentlichen entsprechend der von Noelting<sup>3)</sup> für die Alkylierung des *m*-Nitrilanilins gegebenen Beschreibung ausgeführt. Es wurden demgemäss z. B. 60 g Nitrotoluidin mit 150 g Jodmethyl, 35 g Aetznatron und 180 ccm Methylalkohol in einem Autoklaven 8—10 Stunden lang auf die Temperatur eines gesättigten Kochsalzbades erhitzt. Es entsteht trotz des angewandten Ueberschusses von Jodmethyl ausser der gewünschten Dimethylverbindung in reichlicher Menge Monomethylnitrotoluidin. Die Reindarstellung der ersteren wurde auf verschiedene Weise bewirkt.

a) Das Gemisch der alkylierten Nitrotoluidine wurde mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid einen halben Tag am Rückflusskühler erhitzt, die Masse alsdann in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destillirt (vergl. Noelting, diese Berichte XIX, 550). Das Dimethyl-nitro-toluidin geht hierbei langsam als hellgelbes Oel über, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, während die Acetverbindung des Monomethyl-nitro-toluidins (s. u.) zurückbleibt.

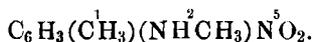
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 158, 345.

<sup>2)</sup> Annalen 228, 239.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 550.

b) Das Gemisch der alkylierten Nitrotoluidine wird zunächst mit etwa 200—250 ccm einer verdünnten Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.15 in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen gut verrieben. Hierbei bleibt die Monomethylverbindung fast völlig ungelöst, während die Dimethylbase in Lösung geht; erstere kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in reiner Form erhalten werden. Die schwefelsaure Lösung wird mit Wasser und überschüssigem verdünntem Alkali gefällt, die abgeschiedene Base nach dem Erkalten und Erstarren in etwa der achtfachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.15 kalt gelöst und die Lösung unter guter Kühlung vorsichtig mit Natriumnitritlösung bis zum beginnenden Auftreten freier salpetriger Säure versetzt. Die vorhandene Monomethylverbindung wird auf diese Weise in eine sich ölig ausscheidende Nitrosoverbindung übergeführt, welche durch öfteres Ausschütteln der Lösung mit Aether oder durch Schütteln mit Chloroform entfernt wird; alsdann wird wiederum unter Abkühlung mit Alkali übersättigt. Die ausgefallene Nitroverbindung wird dann aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert und diese Operation erforderlichenfalls mehrfach wiederholt.

*m*-Nitro-monomethyl-*o*-toluidin,



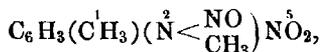
Das Monomethyl-nitro-toluidin ist in Alkohol weit weniger löslich als die Dimethylverbindung und krystallisiert daraus beim Erkalten in schönen gelben Täfelchen vom Schmelzpunkt 137°. Es ist in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich und krystallisiert auch aus einer stark mit verdünnter Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung nicht als Sulfat, sondern in freier Form wieder aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 57.83	57.65 pCt.
H 6.03	6.14 »
N 16.87	16.98 »

Die oben erwähnte Nitrosoverbindung,

*m*-Nitro-methyl-*o*-tolyl-nitrosamin,



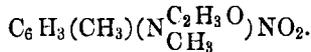
scheidet sich beim Nitrosieren der salzsauren Lösung des Nitromonomethyltoluidins wie auch der dasselbe enthaltenden Basengemische zunächst in öliger Form ab. Es hinterbleibt beim Abdunsten der Chloroformlösung als fast ungefärbtes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Das auscheinend schwer noch weiter zu

reinigende Product zeigte nach dem Abpressen den Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  und gab bei der Analyse zur Theorie stimmende Zahlen:

Ber. für $C_8H_9N_3O_3$	Gefunden
N 21.54	21.23 pCt.

Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es die Liebermann'sche Reaction. Mit alkoholischer Salzsäure wird die Monomethylbase leicht regenerirt.

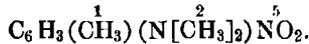
*m*-Nitromethyl-*o*-acettoluid,



hinterbleibt beim Einhalten der sub a gegebenen Vorschrift als braungelbe Masse. Leichter erhält man es in reiner Form durch Behandlung der Nitromonomethylverbindung mit Essigsäureanhydrid. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in schwach gelblich gefärbten rhomboëderähnlichen Krystallen, welche bei  $97^{\circ}$  schmelzen. In Alkohol ist es sehr leicht löslich.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
N 13.46	13.52 pCt.

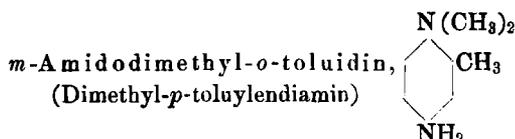
*m*-Nitrodimethyl-*o*-toluidin,



Das *m*-Nitrodimethyl-*o*-toluidin ist in Alkohol, zumal in der Wärme, sehr leicht löslich und scheidet sich aus concentrirter Lösung zunächst leicht in öligler Form ab. Es krystallisirt in kleinen Tafeln oder auch wohl Nadeln und besitzt den Schmelzpunkt  $47.5^{\circ}$ . Auch in verdünntem Alkohol und in den üblichen anderen organischen Lösungsmitteln, wie Aether etc. ist es sehr leicht, in heissem Wasser gleichfalls etwas löslich; beim Erkalten dieser letzteren Lösung krystallisirt es in hellgelben Blättchen wieder aus. Die wässrige Lösung ist gelb gefärbt, die ätherische nahezu farblos. In nicht zu verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist die Verbindung ziemlich leicht schon in der Kälte löslich, die Lösungen dissociiren beim Verdünnen mit Wasser.

Die Analyse ergab zur Theorie stimmende Zahlen.

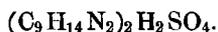
Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$	Gefunden:
C 60.00	59.98 pCt.
H 6.67	6.77 »
N 15.55	15.54 »



Die Reduction der dimethylirten Nitroverbindung verläuft in normaler Weise, indem man dieselbe in Salzsäure vom spec. Gew. 1.15 löst und in die Lösung allmählich unter Umrühren und Kühlung mit Eis, unter zeitweiliger Zugabe kleiner Eisstückchen, Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung einträgt. Man übersättigt mit Natronlauge, nimmt mit Aether auf und stellt entweder zunächst das Sulfat der Base in der für Amidodimethylanilin <sup>1)</sup> bekannten Weise dar oder reinigt die Base direct durch Destillation. Dieselbe siedet sehr constant bei 253 bis 254° C. (kleines Zincke'sches Thermometer bis zu 240° im Dampf) und bildet zunächst ein fast farbloses Oel, welches sich an der Luft schnell zu bräunen beginnt. Bei starker Abkühlung erstarrt dasselbe zu einer festen Krystallmasse vom Schmp. 47°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C	72.00	71.73 pCt.
H	9.33	9.73 »

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit der für ein halbes Molekül berechneten Menge Schwefelsäure erhält man das Sulfat in schönen weissen Krystallnadelchen, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Dieselben entsprechen der Formel:



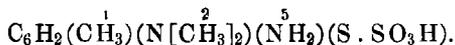
	Berechnet	Gefunden
S	8.04	8.10 pCt.
N	14.07	14.10 »

Eine verdünnte neutrale Lösung dieses Salzes zeigt folgende Reactionen: Eisenchlorid giebt sogleich eine intensive bläulichrothe Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure violetter wird; beim Erhitzen tritt Chinongeruch auf. Bichromat giebt eine ähnliche purpurrothe, desgleichen Jod eine rothe Färbung. Mit einer alkalischen Lösung von  $\alpha$ -Naphtol und etwas Ferridcyankalium versetzt, giebt sie die intensive schön blaue Indophenolreaction. Bei Zusatz von Bichromat zu der mit der berechneten Menge salzsauren Dimethylanilins versetzten Lösung entsteht ein tief grünes Indamin, dessen Farbe aber nur in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung hervortritt und bereits durch Essigsäurezusatz in ein schmutziges Braun umschlägt.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte XVI, 2235.

Mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in salzsaurer Lösung giebt die völlig reine Base, wie sie aus der nach a gereinigten Nitroverbindung erhalten wird, keinen Thioninfarbstoff.

Dimethyl-*p*-toluylendiamin-thiosulfonsäure,



Die Ueberführung des Dimethyl-*p*-toluylendiamins in die zugehörige Thiosulfonsäure wird ganz in der gleichen Weise bewirkt wie dies von mir früher für Dimethyl-*p*-phenylendiamin beschrieben worden ist<sup>1)</sup>. Die Reaction ist bei Gegenwart von Essigsäure eine nahezu quantitative und die sich in reichlicher Menge abscheidende Thiosulfonsäure wird sogleich in sehr reiner Form erhalten. Zur völligen Reinigung genügt es, sie nach dem Auswaschen in kaltem Wasser unter Zusatz von ein wenig Ammoniak aufzulösen und die filtrirte Lösung mit Essigsäure anzusäuern, oder auch die Säure aus viel heissem Wasser unzukrystallisiren. Sie scheidet sich in beiden Fällen in Form kleiner dicker Prismen aus, welche gewöhnlich schwach gefärbt sind und dem mono- oder triklinischen System anzugehören scheinen.

In kaltem Wasser ist die Verbindung nahezu gar nicht, in heissem etwas reichlicher löslich; in Salzsäure löst sie sich leichter auf als in Wasser. Sie schmilzt unscharf unter Zersetzung bei etwa 240°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel:  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

	Berechnet	Gefunden
C	41.22	40.95 pCt.
H	5.34	5.0 »
N	10.69	10.48 »
S	24.43	24.87 »

In wässriger Lösung, erhalten durch Lösen in wenig verdünntem Ammoniak und Versetzen mit Essigsäure bis zum schwachen Vorwalten, zeigt die Säure ganz ähnlichen Klassencharakter wie die Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, welcher besonders in der Ueberführbarkeit in Indaminsulfonsäure und Blau hervortritt; im Uebrigen weichen ihre Farbreactionen von denjenigen der genannten Säure etwas ab, indem sie z. B. die purpurne Anfangsfärbung der letzteren mit Eisenchlorid oder Bichromat nicht zeigt. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht ein öliges, beim Erkalten in langen, gelblichen Nadeln anschliessendes Product, wahrscheinlich das Bisulfid des Amidodimethyl-*o*-toluidins; beim Reduciren mit Zinkstaub und Salzsäure erhält man das zugehörige Mercaptan, wohl  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{N}[\text{CH}_3]_2)(\text{NH}_2)(\text{SH})$ , welches als Zinksalz abscheidbar ist und gleich wie das Bisulfid mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 251, 50; D. R.-P. 45839.

Dimethylanilin ein im Wasser leicht lösliches Indaminsulfid liefert. Letzteres geht beim Aufkochen seiner Lösung in den entsprechenden Thioninfarbstoff über. Diese Reactionen entsprechen daher ganz den für die analogen Derivate des Dimethylanilins beschriebenen.

Tetramethylhomöindaminthiosulfonat.

Beim Zusammenoxydiren der vorbeschriebenen Thiosulfonsäure mit Dimethylanilin und Bichromat entsteht das entsprechende grüne, in Wasser unlösliche Indaminthiosulfonat, welches um  $\text{CH}_3$  reicher ist als das in Ann. d. Chem. 251, 69 ff. beschriebene Product und daher wie oben bezeichnet werden kann. Zu seiner Darstellung geht man zweckmässig direct vom 1:2:5-Amidodimethyl-*o*-toluidin aus und führt dasselbe in Thiosulfonsäure über, wartet indess die Abscheidung der letzteren nicht ab, sondern versetzt nach einigen Minuten Stehens direct mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Dimethylanilin und der für zwei Sauerstoffatome berechneten Menge Chromat. Die Reaction verläuft etwas langsamer als beim Amidodimethylanilin; nach kurzer Zeit geseht die Flüssigkeit zu einem dicken Brei von feinen grünen messingglänzenden Nadeln, welche meist büschelförmig vereinigt sind und dem Tetramethylindaminthiosulfonat völlig gleichen. Da das Umkrystallisiren aus heissem Wasser Schwierigkeiten bot, so wurde der mit verdünnter Essigsäure gewaschene, aber noch Spuren von Chromhydroxyd enthaltende Niederschlag direct analysirt. Die Verbindung enthält anscheinend ein Mol. Krystallwasser und besitzt nach dem Trocknen bei 90—95° die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_3$ .

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	4.53	4.91 pCt.
N	11.08	11.52 <sup>1)</sup> »
S	16.89	16.47 <sup>1)</sup> »

Seine Ueberführung in das entsprechende Thionin:

Homomethylenblau,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{S Cl}$ ,

wird in vollkommen gleicher Weise bewirkt wie dies für Methylenblau im D. R.-P. 46<sup>8</sup>05 beschrieben worden ist. Der blaue Farbstoff ist dem Methylenblau durchaus ähnlich und insbesondere auch gleich letzterem dadurch charakterisirt, dass die verdünnte wässerige Lösung beim Versetzen mit etwas Ammoniak zunächst unverändert bleibt und dass auch beim darauffolgenden Durchschütteln mit Aether der Farbstoff der Hauptsache nach in der wässerigen Lösung bleibt (Unterschied vom Thionin der Monoalkyl-*o*-toluidinreihe). Zur Analyse

<sup>1)</sup> Substanz bei 90—95° getrocknet; unter Berücksichtigung des Aschengehaltes berechnet.

diente das in üblicher Weise dargestellte jodwasserstoffsäure Salz, welches in kleinen Nadelchen krystallisirt und in Wasser sehr schwer löslich ist. Dasselbe enthält anscheinend ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen auf 115° abweicht.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> SJ	Gefunden
J 29.68	29.50 pCt.

#### Aethylirung des *m*-Nitro-*o*-toluidins.

Die Aethylirung des *m*-Nitro-*o*-toluidins wird in gleicher Weise wie die Methylirung ausgeführt. Während auch hier die Bildung der Monoäthylverbindung leicht erfolgt, wird dem Eintritt der zweiten Aethylgruppe ein grösserer Widerstand entgegengesetzt, sodass die Alkylierungsproducte selbst bei grossem Ueberschuss an Jodäthyl nur wenig Diäthylverbindung enthalten. Die Trennung derselben von der Monoäthylverbindung wird zweckmässig in der Art bewirkt, dass zunächst das rohe Product der Aethylirung in das Basengemisch verwandelt und dieses aus wenig heissem Alkohol krystallisirt wird, wobei die Monoäthylverbindung beim Erkalten grösstentheils auskrystallisirt, während die Diäthylverbindung in Lösung bleibt. Nach dem Verjagen des Alkohols wird letztere alsdann durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. s. w. gereinigt, in gleicher Weise wie dies oben für die entsprechende Dimethylverbindung beschrieben worden ist.

Nitro-monoäthyl-*o*-toluidin, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2</sup>(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup> krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in grossen oft gezähnten dunkelgelben Blättern vom Schmp. 98°.

	Berechnet	Gefunden
C	60.00	59.88 pCt.
H	6.67	6.89 >
N	15.55	15.89 >

In verdünnter Schwefelsäure von 1.15 spec. Gew. ist es nahezu unlöslich, leichter in Salzsäure von 1.15 spec. Gew.

#### *m*-Nitro-monoäthyl-acet-*o*-toluid,



wird aus der vorigen Verbindung mittels Essigsäureanhydrid erhalten und hinterbleibt bei der oben besprochenen Reinigung der Diäthylverbindung als erstarrendes Oel. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen oft gestreiften Tafeln oder Prismen vom Schmp. 96—97°.

	Berechnet	Gefunden
N	12.61	12.93 pCt.

*m*-Nitrodiäthyl-*o*-toluidin,  $C_6H_3(CH_3)(N[C_2H_5]_2)(NO_2)$

wird durch Destilliren mit Wasserdämpfen als klares gelbes Oel erhalten, welches in Wasser sehr wenig löslich ist. Es ist noch nicht in fester Form beobachtet worden.

	Berechnet	Gefunden
N	13.46	13.40 pCt.

In mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ist es leicht löslich.

*m*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin (*o*-Diäthyl-*p*-toluylendiamin),



Die Darstellung entspricht völlig derjenigen der analogen Dimethylverbindung. Die rohe Base wurde nach einmaliger Destillation zur weiteren Reinigung in das Sulfat verwandelt. Letzteres ist ganz besonders durch sein Krystallisationsvermögen ausgezeichnet und wurde aus der alkoholischen mit Schwefelsäure versetzten Lösung in grossen farblosen Tafeln krystallisirt erhalten. Dasselbe enthält entsprechend einer Angabe Weinberg's<sup>1)</sup> auf 1 Molekül Schwefelsäure ein Molekül Base, und unterscheidet sich hierin vom Sulfat der Dimethylverbindung, welches nur die Hälfte Schwefelsäure enthält. Die Zusammensetzung entspricht also der Formel:  $C_{11}H_{18}N_2, H_2SO_4$ :

	Berechnet	Gefunden
N	10.14	10.08 pCt.
S	11.59	11.58 »

Die aus dem Sulfat regenerirte freie Base bildete ein farbloses, sich schnell färbendes Oel vom Siedepunkt 266—267<sup>o</sup> <sup>2)</sup> (Zinckesches Thermometer, bis 240<sup>o</sup> in Dampf); sie ist bis jetzt noch nicht fest erhalten worden.

Die verdünnte wässrige Lösung des Sulfats zeigt folgende Reactionen: mit Eisenchlorid entsteht anfänglich keine, allmählich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen eine purpurrothe Färbung; mit Bichromat gleichfalls allmählich eine rothe Färbung. Mit einer alkalischen Lösung von  $\alpha$ -Naphtol und einem Tropfen Ferricyankalium versetzt, entsteht eine violette Färbung bezw. Fällung. Mit salzsaurem Dimethylanilin und Bichromat entsteht eine schmutzig rothbraune Färbung; die Bildung eines grünen Indamins wurde bisher nicht beobachtet. Auch die Ueberführung in die entsprechende

<sup>1)</sup> Ein directer Vergleich der Verbindung mit der nach A. Weinberg's Vorschrift darzustellenden bleibt vorbehalten.

<sup>2)</sup> Der Siedepunkt des *m*-Amidomonoäthyl-*o*-toluidins lag unter gleichen Umständen bei 282—282½<sup>o</sup>.

Amidodiäthyl-*o*-toluidin-thiosulfonsäure

vollzog sich minder elegant als bei der Methylverbindung. Die Säure schied sich erst nach längerem Stehen des ziemlich concentrirt zu haltenden essigsauren Gemisches der berechneten Mengen von schwefelsaurem Salz, Natriumthiosulfat und Bichromat ab, und die Ausbeute an Thiosulfonsäure liess zu wünschen übrig. Dieselbe lässt sich in üblicher Weise rein erhalten und krystallisirt in prächtigen fast farblosen kleinen Prismen. Schmelzpunkt 210 — 215°.

Ber. für  $C_{11}H_{18}N_2S_2O_3$   
S 22.07

Gefunden  
22.41 pCt.

Mit Natronlauge zeigt sich Bisulfid-, mit Zink und Salzsäure Mercaptanbildung. Sowohl Thiosulfonsäure als Mercaptan lassen sich mit salzsaurem Dimethylanilin und Chromat in entsprechende Indamine überführen, deren Bildung verhältnissmässig langsam, besser bei gelindem Erwärmen vor sich geht. Dieselben liefern, in der üblichen Weise weiter behandelt, blaue Thioninfarbstoffe mit den für diese Farbstoffklasse charakteristischen Eigenschaften.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass ein principieller Unterschied zwischen Amidodimethylanilin und den homologen Verbindungen der Tolyreihe in Bezug auf ihre Ueberführbarkeit in Thioninfarbstoffe nicht vorhanden ist. Ich kann daher auch der Hypothese Weinberg's über die gewissermaassen quaternäre Natur der dialkylirten *p*-Toluyldiamine und die »pseudotertiäre Natur« des *m*-Amidomonoalkyl-*o*-toluidins nicht zustimmen.

Ludwigshafen a./Rh., den 12. October 1892.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.