

der Reduction der Tetrahydrosäure mit Jodwasserstoff beobachtet zu haben. Diese zwei Erscheinungen der Benzoësäure bei ganz entgegengesetzten chemischen Processen sind bemerkenswerth. Leider ist aus der Beschreibung nicht zu ersehen, ob diese Beobachtung auch mit einem von der Benzoësäure befreiten Präparate wiederholt wurde oder sich nur auf eine rohe Säure bezieht, welche gewöhnlich eine bedeutende Menge unveränderter Benzoësäure enthält. Wir haben diese Erscheinung an unserem Präparat nicht beobachtet. Die Säuren werden mit der Zeit nur immer dicker und etwas gelblich und auf Uhrgläser gegossen gaben sie während eines Monats keine Spur von Benzoësäure.

Moskau, $\frac{22. \text{ September}}{10. \text{ October}}$ 1892.

501. A. Bernthsen: Nachtrag zur Mittheilung über *m*-Amido-dialkyl-*o*-toluidine und deren Ueberführbarkeit in Methylenblaufarbstoffe.

(Eingegangen am 18. November).

Im 15. Heft dieser Berichte, S. 3128 ff., habe ich mitgetheilt, dass *m*-Amido-dimethyl-*o*-toluidin, $C_6H_3(CH_3)(N[CH_3]_2)NH_2$, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln bei Gegenwart von Hyposulfit in eine zugehörige Thiosulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)(N[CH_3]_2)(NH_2)(S.SO_3H)$, übergeführt und dann weiter in ein homologes Methylenblau umgewandelt werden kann, und dass auch die entsprechende Base der Aethylreihe, *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin, $C_6H_3(CH_3)(N[C_2H_5]_2)(NH_2)$, in analoger Weise die zugehörige Amido-diäthyl-*o*-toluidin-thiosulfonsäure liefert.

Letztere Thatsache steht, wie damals bereits bemerkt, im Widerspruch zu einer Angabe von Weinberg ¹⁾, welchem eine derartige Darstellung der Thiosulfonsäure des Amidodiäthyl-*o*-toluidins nicht gelungen ist.

Ich habe mich daher inzwischen bemüht, die Ursache dieses Widerspruchs zu ergründen. Insbesondere war zu untersuchen, ob derselbe vielleicht auf eine mangelnde Gleichheit der Ausgangsmaterialien zurückzuführen sei. Das *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin ist von mir

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1610.

durch Diäthylirung des *m*-Nitro-*o*-toluidins, $C_6H_3(CH_2^1)(NH_2^2)(NO_2^5)$, und Reduction des Nitro- zur Amidoverbindung dargestellt worden, welcher Weg zwar etwas umständlich ist, aber die Garantie dafür bietet, dass die Amidogruppe in der gesuchten Verbindung als solche vorhanden und nicht etwa substituirt ist. Hingegen hat A. Weinberg sein Paradiamin aus *m*-Amido monoäthyl-*o*-toluidin durch Acetyliren, Aethyliren und Wiederabspalten der Acetylgruppe gewonnen, wobei die Möglichkeit des Eintritts anderweitiger Reactionen gegeben war und daher vielleicht ein von demjenigen aus *m*-Nitro-*o*-toluidin verschiedenes Product erhalten werden konnte.

Diese Voraussetzung hat sich insofern bestätigt, als in der That die nach A. Weinberg's allerdings etwas dürftigen Angaben dargestellte Rohbase ein Gemisch verschiedener Verbindungen war, von welchem nur der kleinste Theil unterhalb 285° übergieng, während der Siedepunkt des von mir dargestellten Paradiamins bei 266 bis 267° liegt und Weinberg für sein Diamin den Siedepunkt 260 bis 261° angegeben hat. Anfänglich wurde nach dem von Weinberg beschriebenen Verfahren überhaupt kein festes oder krystallisirtes Sulfat erhalten; es gelang dies erst, nachdem erkannt worden war, dass bei dem vorgeschriebenen 12 stündigen Erhitzen von Acetamidomonoäthyl-*o*-toluidin mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung im geschlossenen Gefäss (bei 100°) Essigäther auftritt, d. h. die Acetylgruppe wenigstens theilweise vorzeitig abgespalten wird. Auch bei Ermässigung der Reactionstemperatur auf 70° oder Abkürzung der Einwirkungszeit resultirte noch eine Rohbase, von welcher nur ein kleinerer Theil unterhalb 285° destillirte. Die betreffenden Fractionen gaben aber nunmehr mit Alkohol und Schwefelsäure krystallinische Abscheidungen eines Sulfats. Die daraus regenerirte Base destillirte bei 267 — 270° , aus einer anderen Darstellung bei 269 — 271° , und lieferte sofort ein schön krystallisirendes Sulfat:

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2H_2SO_4$	Gefunden
S 11.65	11.59 pCt.

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf das Diamin entstand eine Diazoverbindung und aus dieser durch Combination mit β -Naphtholdisulfosäure R ein Farbstoff von gleicher Nuance wie aus der von mir früher beschriebenen Base. Somit lag keine Veranlassung mehr vor, an der Identität der beiden Producte zu zweifeln, obschon der etwas höhere Siedepunkt des nach Obigem dargestellten Productes darauf hindeutete, dass es noch nicht völlig rein erhalten word

Das *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin ist also auch nach A. We Vorschrift, wengleich nicht in glatter Reaction, darstellbar.

Demgemäss liess sich nun auch die in beschriebener Weise gewonnene Weinberg'sche Base gleich derjenigen aus *m*-Nitro-*o*-toluidin

