

61. Arthur Weinberg: Ueber *p*-Amidoalkyl-*o*-toluidin. II.
(Eingegangen am 1. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gegen einzelne Punkte der ersten Mittheilung¹⁾ sind von A. Rosenstiehl²⁾ und von A. Bernthsen³⁾ Einwendungen gemacht worden.

Rosenstiehl bestätigt die gemachten Angaben, vermisst jedoch eine Constitutionsformel, durch welche die Analogie zwischen dem Dialkyl-*o*-toluidin und den quaternären, dem Monoalkyl-*o*-toluidin und den tertiären Aminen ausgedrückt werden soll. Ich möchte hierzu bemerken, dass ich nicht glaube, dass man mit unseren Constitutionsformeln diese Analogie ausdrücken kann, da die Orthomethylgruppe schwerlich irgendwie chemisch gebunden ist, sondern nur die Activität (die Rotationsfähigkeit) der Dialkylamidogruppe behindert. Für die Richtigkeit dieser Anschauung kann ich folgende neuerdings beobachtete Thatsache anführen. Das Ortho-methoxy-dimethylanilin und das *o*-Methoxy-monomethylanilin verhalten sich genau analog dem Dimethyl-, bezw. dem Monomethylorthotoluidin. Die dialkylierte Base ist nicht reactionsfähig, liefert z. B. weder Nitroverbindung noch Triphenylmethanfarbstoffe.

Bernthsen vertritt die Ansicht, dass das *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin⁴⁾ ein ganz normales Paradiamin sei. Ich hatte das Gegentheil unter Anderem aus der Thatsache geschlossen, dass jenes Paradiamin bei der Lauth'schen Reaction nicht in Blau übergeht und auch nach der Thioschwefelsäuremethode das Tetralkylditoluthionin nicht ergab. Beides ist nur zwar auch von Bernthsen beobachtet worden. Er sagt (S. 3135):

»Mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in salzsaurer Lösung giebt die völlig reine Base keinen Thioninfarbstoff«.

Die Lauth'sche Reaction versagte also bei dem *p*-Amidodimethyl-*o*-toluidin. Bernthsen ist es jedoch gelungen, in dieses Diamin eine Thiosulfogruppe einzuführen und die erhaltene Thiosulfosäure gab auch bei der Oxydation mit Dimethylanilin ein unsymmetrisches Thionin. Das Tetralkylditoluthionin ist jedoch nicht hergestellt worden.

Ich habe Bernthsen's Versuche wiederholt und erhielt nach der angegebenen Methode *p*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin, das mit der

¹⁾ Diese Berichte 25, 1610.

²⁾ Compt. rend. 115, 180.

³⁾ Diese Berichte 25, 3128 und 3366.

⁴⁾ Bernthsen nennt diese Base *m*-Amidodialkyl-*o*-toluidin. Da es sich um ein Derivat des *p*-Toluyldiamins handelt, dürfte aber die Bezeichnung *p* zweckmässiger sein.

früher von mir dargestellten Base identisch war. Es ist mir nicht recht erklärlich, wieso Bernthsen nach meiner Methode arbeitend weder gute Ausbeuten noch wie es scheint ganz reines Material erhielt. Prof. Friedländer erhielt beides, als er meine Angaben prüfte, ohne Schwierigkeit. Hr. Dr. Valentin hat hier im Laboratorium grössere Mengen bei stets befriedigendem Reactionsverlauf hergestellt. Ergänzend ist zu bemerken, dass — wie Prof. Friedländer zuerst beobachtete — die ganz reine Base grosse farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 24° bildet. (Bernthsen erhielt die Base nur als Oel).

Selbst mit dieser zweifellos reinen Substanz gelang es nicht, eine auch nur einigermaassen glatte Ueberführung in Thiosulfosäure zu erreichen. (Bei Einhaltung der älteren Bernthsen'schen Vorschrift konnte die Bildung einer solchen nicht beobachtet werden). Etwas besser verläuft die Reaction bei Anwendung der Dimethylverbindung. Aus der hieraus erhaltenen Thiosulfosäure entstand mit Dimethylanilin ein blauer Farbstoff nicht aber mit Dimethyl-*o*-toluidin. Es kann wohl als unzweifelhaft gelten, dass in jenem blauen Farbstoff die Amidogruppe des Anilins die chromogene Amidogruppe ist.

Nach alledem muss ich die Behauptung aufrecht erhalten, dass das *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin (im Gegensatz zum *p*-Amidomonoalkyl-*o*-toluidin) ein vom *p*-Amidodialkylanilin in wesentlichen Eigenschaften abweichender Körper ist, da es in keiner Weise in das dem »Methylenblau« entsprechende Tetralkylditoluthionin übergeführt werden kann.

Mainkur, Januar 1893. Anilinfarbenfabrik Cassella & Co.

62. Robert Otto: Reindarstellung des Benzolsulfinsäureäthyläthers und des Paratoluolsulfinsäureäthyläthers.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von mir im Vereine mit A. Rössing in der Abhandlung: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren¹⁾, beschriebenen Aethyläther der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure, die wir aus dem Producte der Einwirkung der Alkalisalze jener Säuren und Chlorkohlensäureäther in Alkohol mittels Wassers abschieden und durch Aufnehmen in Aether reinigten, sind

¹⁾ Diese Berichte 18, 2493.