

Die Verbindung bildet weisse, feine Nadeln, die bei  $149^{\circ}$  schmelzen, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in Benzol unlöslich, in Aether und Chloroform schwer löslich und in heissem Alkohol und in Eisessig leicht löslich sind.

Die Ausbeute an diesem Anilid war nur eine sehr geringe, auch scheint die Bildung desselben an ganz bestimmte, nicht zu controlirende Bedingungen geknüpft zu sein; wenigstens schieden sich bei einem anderen Versuche erst nach 6 Monaten Krystalle aus.

Bei Anwendung von Monomethylanilin, welches sich im Uebrigen bei der Einwirkung auf Phosphoroxchlorid ganz wie die Aethylverbindung verhielt, vermochte ich unter gleichen Bedingungen keine krystallisirte Verbindung zu erhalten.

Rostock, im Januar 1893.

### III. C. Schraube und E. Romig: Zur Kenntniss des Iso-*p*-tolylrosindulins.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Im Jahre 1882 wurden von dem Einen von uns im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik Versuche zur Darstellung von Indulinen der Naphthalinreihe unternommen, welche zur Auffindung des später unter dem Namen Azocarmin zu grosser Bedeutung gelangten Farbstoffs führten; die Darstellung des basischen Körpers, dessen Sulfosäuren das genannte Handelsproduct bilden, geschah durch Verschmelzen von Benzolazo- $\alpha$ -naphthylaminchlorhydrat mit Anilin und salzsaurem Anilin. Die werthvollen Eigenschaften der Farbstoffsulfosäuren veranlassten schon damals eine eingehende Bearbeitung des Gegenstandes, jedoch ergaben sich bei der Ausführung in grösserem Maassstabe Schwierigkeiten, welche zur Folge hatten, dass das Thema vorläufig zurückgestellt wurde. Zu Anfang des Jahres 1888 brachte (Chr. Brömme<sup>1)</sup>) eine Mittheilung über die Einwirkung von Monaminen auf die Naphtochinonoxime, in welcher er einen aus der Mutterlauge des Anilidonaphtochinonanilids abgeschiedenen, nur in sehr geringer Ausbeute und schwer rein zu erhaltenden Körper erwähnte, dessen Schmelzpunkt bei  $260^{\circ}$  lag. In concentrirter Schwefelsäure löste sich diese Substanz mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth überging. Diese Reactionen stimmen insoweit mit denen des obengenannten rothen basischen Farbstoffs überein, dass unter Berücksichtigung der Art der Entstehung kein Zweifel über die Identität der beiden Körper herrschen konnte. Die darauf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 394.

hin wieder aufgenommenen Versuche lehrten die Eigenschaften der Monosulfosäure des Farbstoffs für die technische Gewinnung des Azocarmins verwerthen, die Farbbase (Schmp. 234°) wurde analysirt und ergab Zahlen, welche zu der Formel  $C_{28}H_{21}N_3$  führten und somit erkennen liessen, dass der Körper aus einem Naphtalin- und drei Benzolresten zusammengesetzt war; endlich wurde eine grosse Anzahl von Ausgangsmaterialien zur Darstellung des Farbstoffs geeignet gefunden<sup>1)</sup>. In unmittelbarem Anschluss an diese Bearbeitung wurde auch versucht, zu Homologen des Farbstoffs zu gelangen, und wurde zu diesem Zweck unter anderem auch das Benzolazo-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphtylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen; trotz vielfach wiederholter Versuche gelang es jedoch nicht, beim Verschmelzen dieses Körpers mit Anilin und salzsaurem Anilin aus den Reactionsproducten einen anderen als den oben beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt 234° abzuscheiden.

Im August 1888 veröffentlichten nun O. Fischer und E. Hepp<sup>2)</sup> ihre erste Mittheilung über den von ihnen gleichfalls aufgefundenen, mit »Rosindulin« (später Phenylrosindulin) bezeichneten rothen basischen Farbstoff<sup>3)</sup> und fanden im weiteren Verlauf ihrer für die Frage der Constitution der Induline grundlegenden Arbeiten eine Reihe anderer dem Phenylrosindulin nahestehender Körper, unter diesen auch ein als Iso-*p*-tolylrosindulin beschriebenes Homologes des Phenylrosindulins, welches sie durch Erhitzen von Benzolazo-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphtylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck erhielten<sup>4)</sup>.

Da dieses Ergebniss im Widerspruch stand mit den oben erwähnten diesbezüglichen Versuchen, so wurden dieselben wieder aufgenommen, ohne dass jedoch das Resultat sich änderte, es erschien im Gegentheil die Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines Homologen des Phenylrosindulins auf dem angegebenen Wege um so zweifelhafter, als es gelang, aus den Reactionsproducten der Einwirkung von Anilin auf Benzolazo-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphtylamin in alkoholischer Lösung unter Druck *p*-Toluidin zu isoliren.

Um diesen Widerspruch zu lösen, sowie auch aus anderen Gründen, deren Erörterung hier zu weit führen würde, erschien es erforderlich, das Iso-*p*-tolylrosindulin auf einem synthetischen Wege, der über die Constitution des entstandenen Körpers keinen Zweifel bestehen liess, darzustellen. Es musste so zu constatiren sein, ob O. Fischer

1) Vergl. D. R.-P. No. 45370, Anmeldung eingereicht am 5. Mai 1888, ausgelegt am 2. Juli 1888.

2) Diese Berichte 21, 2621.

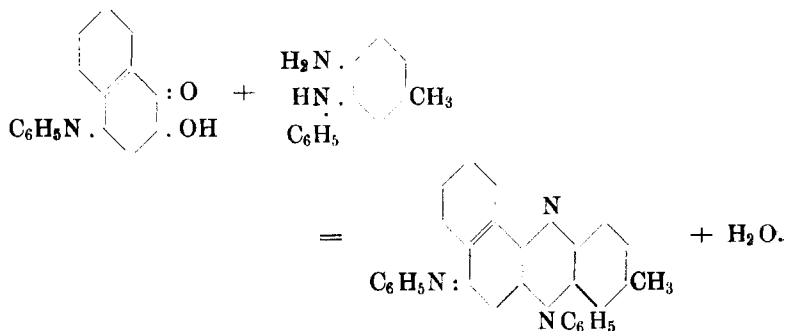
3) O. Fischer und E. Hepp fanden die für die Formel  $C_{28}H_{19}N_3$  stimmenden Zahlen.

4) Ann. d. Chem. 256, 243.

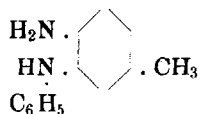
und E. Hepp wirklich Iso-*p*-tolylrosindulin auf dem von ihnen angegebenen Wege erhalten, oder ob sie vielmehr ein noch nicht ganz reines Phenylrosindulin für den homologen Körper angesehen hatten.

#### Theoretischer Theil.

Es war von uns die Beobachtung gemacht worden, dass in ähnlicher Weise wie  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthochinon nach der schönen Methode von Kehrman und Messinger<sup>1)</sup> sich mit monosubstituirten Orthodiaminen zu Rosindon und rosindonähnlichen Körpern condensiren lässt, so  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthochinonanil sich mit phenylirten Orthodiaminen zu Derivaten des Phenylrosindulins vereinigt. Damit war ein Weg zum synthetischen Aufbau des Iso-*p*-tolylrosindulins im Sinne der nachstehenden Gleichung geboten:



Zur Darstellung des zur Synthese des Iso-*p*-tolylrosindulins benötigten Phenyl-*o*-tolylendiamins der Constitution:



bezw. des der Base entsprechenden Nitrokörpers wurde der von Paul Fischer<sup>2)</sup> für die Darstellung des *o*-Nitrodiphenylamins benutzte Weg, in entsprechender Weise modificirt, zur Anwendung gebracht.

Als Ausgangsmaterial diente das nach bekannten Methoden dargestellte *m*-Chlortoluol. Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf dasselbe entsteht eine in der Schwefelsäure gelöst bleibende Sulfosäure, welche, durch Zulauf der berechneten Menge Salpetersäure nitrirt, eine Chlornitrotoluolsulfosäure bildet, deren Constitution, wie aus den folgenden Erwägungen hervorgeht, durch nachstehende Formel zu bezeichnen ist:

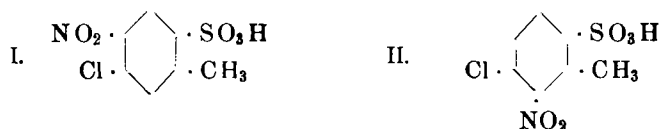


<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 584, 2167.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3186, 3785.

Bekanntlich tauschen solche Halogendinitrobenzole, welche die Nitrogruppen in *o*- und *p*-Stellung zum Halogen enthalten, ihr Halogen mit Leichtigkeit gegen den Anilinrest aus, eine oder auch beide Nitrogruppen können dabei, wie M. Schöpff und seine Mitarbeiter nachgewiesen<sup>1)</sup>, durch eine andere negative Gruppe ersetzt sein. Da nun die aus dem *m*-Chlortoluol erhaltene Chlornitrotoluolsulfosäure ihr Chloratom mit Leichtigkeit gegen den Anilinrest eintauscht, so ist für einen der beiden Substituenten eine der beiden Orthostellungen, für den anderen die Parastellung zum Chloratom erforderlich. Die *o*-Stellung zum Chloratom kann nur durch die Nitrogruppe besetzt sein, da das nach Ersatz des Chloratoms durch den Anilinrest, Abspaltung der Sulfogruppe und Reduction des restirenden Nitrokörpers erhaltene Phenyltoluylendiamin die Reactionen eines monophenylirten Orthodiamins zeigt. Für die Sulfogruppe, deren Stellung übrigens ohne wesentliche Bedeutung ist, da sie in einem späteren Process wieder abgespalten wird, bleibt sonach nur die Parastellung zum Chloratom übrig.

Die aus *m*-Chlortoluol erhaltene Chlornitrotoluolsulfosäure muss daher einem der folgenden Formelbilder entsprechend constituirt sein:



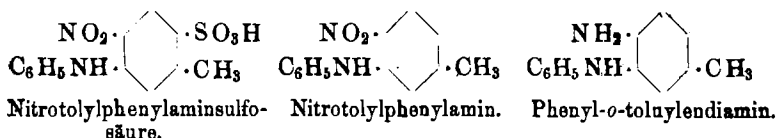
Zwischen diesen Formeln war das Verhalten des daraus durch Reduction der Nitrogruppe und Abspaltung der Sulfogruppe entstehenden Chlortoluidins entscheidend. Dieses Chlortoluidin musste sich den obigen Formeln I und II entsprechend wie ein chlorirtes Orthotoluidin oder wie ein chlorirtes Paratoluidin verhalten. Die auf dem ange deuteten Wege dargestellte Base hat nun durch ihr Verhalten gegen *p*-Nitrodiazobenzol, mit welchem dieselbe nur eine Diazoamidoverbindung — keinen Amidoazokörper — bildet, sich als ein gechlortes *p*-Toluidin erwiesen. Durch besondere Versuche mit *o*-Chloranilin wurde constatirt, dass ein der Amidogruppe benachbartes Chloratom die Bildung des Amidoazokörpers nicht verhindert.

Damit ist der Beweis geliefert, dass der durch Sulfuriren und Nitriren des *m*-Chlortoluols entstehenden Chlornitrotoluolsulfosäure die durch obige Formel I ausgedrückte Constitution zukommt.

Beim Verschmelzen mit Anilin tauscht die Chlornitrotoluolsulfosäure ihr Chloratom gegen den Anilinrest ein und es entsteht eine Nitrotolylphenylaminsulfosäure, deren Sulfogruppe beim Erhitzen mit

<sup>1)</sup> M. Schöpff, diese Berichte 22, 3281; 23, 3440; 24, 3771; P. Fischer, diese Berichte 24, 3785; A. Grohmann, diese Berichte 23, 3445; 24, 3808.

verdünnter Schwefelsäure unter Druck abgespalten wird. Das so erhaltene Nitrotolylphenylamin endlich liefert bei der Reduction das gesuchte Phenyl-*o*-toluylendiamin.



### Experimenteller Theil.

Auf die Reindarstellung der zur Gewinnung des *m*-Chlortoluols dienenden Ausgangsmaterialien wurde in Rücksicht auf den Zweck der Arbeit ganz besonderer Werth gelegt. Dabei wurden einige kleine Abweichungen von den Angaben der Literatur betreffend Schmelz- und Siedepunkte constatirt. Die zur Verwendung kommenden Materialien waren folgende:

Nitroacet-*p*-toluid [ $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NHCOCH}_3$ ] Schmelzpunkt 95°;

Nitrotoluidin [ $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ] Schmelzpunkt 116—117°;

*m*-Nitrotoluol, *m*-Toluidin, Siedepunkt 199—199.5°, bei 760 mm Barometerstand;

*m*-Chlortoluol, Siedepunkt 160—162°.

### Chlornitrotoluolsulfosäure.

100 Gewichtstheile *m*-Chlortoluol wurden unter Kühlung durch Eiswasser in 300 Theile Schwefelsäure von 23 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, wobei die Temperatur der entstandenen Lösung nicht über 10° stieg. Nachdem das Chlortoluol eingelaufen war, wurde auf 50° erwärmt, bis eine Probe der Lösung sich klar in Wasser löste. Nachdem nun wieder abgekühlt, liefen 75.4 Theile Salpetersäure spec. Gew. 1.442, gemischt mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei 20—25° zu. Nach weiterem 24stündigem Rühren wurde die gelbgefärbte, durch theilweise Krystallisation der gebildeten Nitrochlortoluolsulfosäure dick gewordene Lösung in Eiswasser eingetragen, die erhaltene Lösung wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Baryumsalz der *m*-Chlor-*p*-nitrotoluolsulfosäure krystallisirt je nach Concentration der Lösung in schwach gelbbraun gefärbten Blättchen oder Nadeln. Zur Reinigung wurde es mehrfach aus heissem Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Die Analyse ergab die für die Formel:

$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{SO}_3)]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  stimmenden Werthe:

Analyse: Ber. Procente: 2 H<sub>2</sub>O 5.4, Ba 20.33, S 9.5.

Gef. » » 5.1, » 20.6, » 9.85.

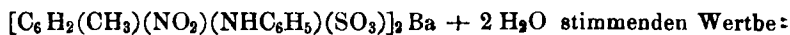
Zur Aufklärung der Constitution der so erhaltenen Sulfosäure, insbesondere zum Nachweis der Stellung von Nitrogruppe zu Chlor und Methyl, wurde das Baryumsalz der Sulfosäure in siedender, wässriger Lösung durch Zinkstaub reducirt und aus dem farblosen Filtrat die Amidochlortoluolsulfosäure durch Salzsäure in farblosen Nadeln abgeschieden. Zur Abspaltung der Sulfogruppe aus dieser Verbindung wurde dieselbe mit einer bei 215° siedenden, verdünnten Schwefelsäure so lange gekocht, bis beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Niederschlag mehr entstand. Die schwefelsaure Lösung wurde auf Eis gegossen, mit Natronlauge übersättigt, die gefällte Base in Aether aufgenommen und aus der ätherischen Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der salzsauren Lösung krystallisirt das Chlorhydrat der Base in farblosen flachen Nadeln. Diese Base erwies sich, wie bereits oben erwähnt, durch ihr Verhalten gegen *p*-Nitrodiazobenzol, mit welchem sie nur eine Diazoamidoverbindung, keinen Amidoazokörper, bildet, als ein Derivat des Paratoluidins.

#### Nitrotolylphenylaminsulfosäure.

Das Baryumsalz der Chlornitrotoluolsulfosäure wurde in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Anilins versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Anilinsalz der Chlornitrotoluolsulfosäure in schwach gelb gefärbten, langen Nadeln aus.

100 Gewichtstheile des so erhaltenen Anilinsalzes wurden mit 500 Theilen Anilin 2—3 Stunden lang auf 160° erhitzt, wobei die anfangs hellgelbe Lösung sich nach und nach braunroth färbte. Wird nun das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben, so scheidet sich schon in der Hitze das in Wasser sehr schwer lösliche Anilinsalz der Nitrotolylphenylaminsulfosäure in braungelben Nadelchen ab. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser wurde das Anilinsalz durch Sodalösung zersetzt und die nach Abtreiben des Anilins hinterbleibende Lösung des Natriumsalzes zur Krystallisation eingedampft. Das nitrotolylphenylaminsulfosaure Natrium scheidet sich in Form goldgelber Blättchen ab, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Zur Reinigung wurde das aus Wasser umkrystallisirte Natriumsalz in viel siedendem Wasser gelöst und mit Chlorbaryumlösung als Baryumsalz gefällt. Letzteres ist auch in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt in gelben Blättchen.

Das aus Wasser umkrystallisirte Baryumsalz ergab bei der Analyse die für die Formel:



Analyse: Ber. Procente: Ba 17.4, S 8.13.

Gef. » » 17.4, » 8.74.

Der Wassergehalt konnte nicht bestimmt werden, da sich die Substanz beim Trocknen über  $100^{\circ}$  zersetzt.

#### Nitrotolylphenylamin.

Zur Abspaltung der Sulfogruppe der Nitrotolylphenylaminsulfosäure wurden 100 Theile des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in eine Lösung der freien Sulfosäure übergeführt und letztere mit soviel Wasser und Schwefelsäure versetzt, dass 1000 Theile einer Lösung, enthaltend 25 pCt. Schwefelsäure, resultirten. Diese Lösung wurde im geschlossenen Gefäss 4 Stunden lang auf  $145^{\circ}$  erhitzt. Das als feste, dunkel gefärbte Masse mit gelbem Bruch abgeschiedene Reactionsproduct wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Das Nitrotolylphenylamin löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels in breiten gelbrothen Blättern. Aus Ligoïn, worin der Körper schwer löslich ist, krystallisirt er in sechseckigen Täfelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $110^{\circ}$ .

Die Stickstoffbestimmung ergab den für die Formel  $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NHC_6H_5)$  stimmenden Werth:

Ber. Procente:	N	12.28.
Gef. »	»	12.56, 12.6.

#### Phenyl-*o*-toluylendiamin.

Das Nitrotolylphenylamin liess sich in alkoholischer Lösung durch Ammoniak-Zinkstaub leicht und glatt reduciren. Die farblose Lösung wurde in Wasser gegossen und das Reductionsproduct mit Benzol ausgeschüttelt. Der nach Verdampfen des Benzols beim Erkalten zu langen farblosen Nadeln erstarrte Rückstand krystallisirte aus Ligoïn in feinen, wolligen, weissen Nadeln. Die Base ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, schwer löslich in kaltem Ligoïn. Sie schmilzt zwischen  $87$  und  $88^{\circ}$ .

#### Iso-*p*-tolylrosindulin.

100 Gewichtstheile Phenyl-*o*-toluylendiamin, 130 Gewichtstheile  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinonanil, 50 Gewichtstheile Salzsäure, 37 pCt. HCl enthaltend, wurden mit 1000 Gewichtstheilen Alkohol so lange gekocht, bis alles mit tiefrother Farbe in Lösung gegangen war und sich die Intensität der Farbe nicht mehr änderte. Nach 3—4 stündigem Kochen ist die Condensation beendet. Wird nun die Lösung heiss mit Ammoniak übersättigt, so krystallisirt das Iso-*p*-tolylrosindulin in feinen braunrothen Nadelchen aus. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt zwischen  $224$  und  $225^{\circ}$ ; die Ausbeute ist sehr befriedigend. Das Iso-*p*-tolylrosindulin löst sich sehr schwer in Alkohol, leicht in heissem Benzol. Wird eine heisse Benzollösung mit 3—4 Theilen heissen Alkohols versetzt, so krystallisirt beim Erkalten das Iso-*p*-tolylrosindulin in

glänzenden dunkelbraunen, im durchfallenden Licht roth erscheinenden, compacten Kryställchen aus, deren Flächen und Kanten gut ausgebildet sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit grüner Farbe auf. Der Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisirten Körpers liegt bei 224.5°. Die Analyse ergab die für die Formel  $C_{29}H_{21}N_3$  stimmenden Werthe:

Ber. Procente: C 84.67, H 5.11, N 10.2.  
 Gef. » » 84.80, » 5.60, » 9.87, 10.1.

O. Fischer und E. Hepp finden für ihr *»Iso-p-tolyrosindulin«* den Schmp. 231—232°, nach ihrer Beschreibung soll der Körper dem Rosindulin (Phenylrosindulin) sehr nahe stehen.

Die Unterschiede zwischen dem wahren Iso-p-tolyrosindulin und Phenylrosindulin ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

Substanz	Schmelzpunkt	Krystallform	Nuance der Ausfärbung auf tannirter Baumwolle
Phenylrosindulin	234°	Blättchen aus Alkohol, wie aus Benzolalkohol.	roth mit Blaustich
Iso-p-tolyrosindulin	224.5°	Nadeln aus Alkohol, compacte Krystalle aus Benzolalkohol.	roth mit Gelbstich

Nach den vorstehenden Ausführungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass O. Fischer und E. Hepp das Iso-p-tolyrosindulin nicht in den Händen gehabt haben. Berücksichtigt man nun, dass die von uns ausgeführten Versuche, dasselbe darzustellen, nur Phenylrosindulin ergeben haben, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass die Genannten ein noch nicht ganz reines Phenylrosindulin für Iso-p-tolyrosindulin gehalten haben. Es erklärt sich dieser Irrthum, wenn man bedenkt, dass es O. Fischer und E. Hepp gelang, beim Erhitzen von Benzolazo- $\alpha$ -dinaphtylaminchlorhydrat mit Anilin das Isonaphtylrosindulin zu erhalten, welches sie als ein Naphtazinderivat erkannten; bei analogem Verlauf der Schmelze wäre sonach aus Benzolazo-p-tolyl- $\alpha$ -naphtylamin die Entstehung von Iso-p-tolyrosindulin zu erwarten gewesen.

Ludwigshafen a/Rh., Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.