

Hexamethylen und Benzol zu zeigen. Benzin, welches erst mit Permanganatlösung behandelt, nachher längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure gestanden und mit Natronlauge gewaschen war, entfärbte das Reagens beim Umschütteln erst nach einigen Minuten; reines Hexamethylen, das wir der Güte des Hrn. Professors Zelinsky verdanken, entfärbt schnell, die Flüssigkeit bleibt aber kurze Zeit violet, während beim Schütteln mit Benzol die Farbe augenblicklich verschwindet.

Dieser Versuch ist insofern von Interesse, als er zeigt, dass ringförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe unbeständiger sind, als die entsprechenden Glieder der Paraffinreihe. Auch gestattet er, die geringsten Spuren von ringförmigen Kohlenwasserstoffen im Ligroin nachzuweisen, wenn man dasselbe vorher durch längeres Schütteln in der Maschine mit Permanganat und Sodalösung von allen ungesättigten Verbindungen befreit hat.

Sehr merkwürdig ist die grosse Beständigkeit der Bernsteinsäure, welche bei niedriger Temperatur kaum auf das Reagens einwirkt. Geradezu verblüffend wirkt das Experiment, wenn man zu zwei verschiedenen Proben des Reagens einmal Bernsteinsäure und einmal Phtalsäure zugiebt, da Letztere es augenblicklich entfärbt. Die Hoffnung, auf diese Weise das Vorhandensein des Benzolringes nachweisen zu können, wurde indessen nicht erfüllt, da auch die höheren Homologen der Bernsteinsäure, wie z. B. Adipinsäure, das Reagens augenblicklich entfärbten. Bemerkenswerth ist noch die ziemlich grosse Beständigkeit der Oxalsäure.

Ob das Reagens sich zur Trennung eines Gemisches eignet, muss noch erst durch Versuche ermittelt werden.

**405. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:**  
**Untersuchungen über den Einfluss der Stellung verschiedener Chromophore im Moleküle auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe.**

(Eingegangen am 7. August.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welchen Einfluss die Stellung der Chromophore  $\text{NH}_2$  (oder  $\text{N:N}$ ),  $\text{NO}_2$  und  $\text{Cl}$  im Moleküle auf die Nuance, wie auch auf sonstige Eigenschaften der von nitrirten und chlorirten Basen derivirenden Azofarbstoffe ausübe.

Wir begannen diese Studien mit den Farbstoffen, die sich von den Nitro-*o*-toluidinen — von diesen sind sämtliche bekannt — und der Mehrzahl der theoretisch möglichen Monochlortoluidine ableiten

lassen. Die Farbstoffe, die uns für diese vergleichende Studie dienten, wurden erhalten durch Copulation der obengenannten diazotirten Basen mit 1.4-Naphtolsulfosäure.

Obwohl diese Untersuchungen nicht zu Resultaten geführt haben, welche uns erlaubt hätten, den Stellungseinfluss der Chromophore in irgend einer allgemeinen Regel auszudrücken, so haben wir immerhin Beobachtungen gemacht, die vielleicht später zur Lösung dieses Problems beitragen könnten.

Im Ferneren haben wir für die Darstellung einiger Körper verschiedene Modificationen eingeführt, welche wir an den in Betracht kommenden Stellen anführen werden.

Lassen wir vorerst einige Bemerkungen über die uns als Grundlage dienenden Basen vorangehen.

#### a) Nitrotoluidine.

Die vier vom Orthotoluidin derivirenden Basen, d. h. die Basen  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2) = 1:2:3, 1:2:4, 1:2:5$  und  $1:2:6$  sind alle bekannt; und wir möchten nur eine Notiz über die von uns etwas modifizierte Darstellung der Derivate  $1:2:3$  und  $1:2:5$  hier anbringen.

Nach Lellmann und Würthner<sup>1)</sup> erhält man diese Basen auf folgende Weise:

Man trägt in  $3\frac{1}{2}$  Theile eines Gemisches von 3 Theilen rauchender Salpetersäure und 1 Theil Eisessig, welches sich in einem mit Eis gekühlten Kölbchen befindet, 1 Theil Orthoacettoluid in kleinen Portionen ein, und zwar so, dass die Temperatur  $7-8^{\circ}$  nicht übersteigt. Hierauf lässt man 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und giesst dann in wenig Wasser, filtrirt und wäscht aus. Statt der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, durch welche nur das Acetylterivat der Base  $1:2:5$  angegriffen würde, und nachheriger mechanischer Trennung (Lellmann und Würthner) der Krystalle der Base  $1:2:5$  von denjenigen des Acetylproductes der Base  $1:2:3$ , welch' Letztere dann mit Salzsäure zu verseifen wären, haben wir es vorgezogen, folgendermaßen zu arbeiten:

Das rohe Nitrirungsproduct wird während 2 Stunden mit 3 Theilen Salzsäure erhitzt, wodurch beide Derivate verseift wurden. Destillirt man hierauf die salzsäurehaltige Lösung dieser Mischung mit Wasserdampf, so wird das salzaure Salz des Nitrotoluidins  $1:2:3$  dissociert, und die freie Base destillirt mit den Wasserdämpfen über, während das Chlorhydrat der Base  $1:2:5$  im Kolben zurückbleibt. Diese Letztere wird gewonnen, indem man mit Natronlauge behandelt,filtrirt, auswäscht und die Base alsdann aus Alkohol umkrystallisiert.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 228, 240.

Wir erhielten nach dieser Methode aus 15 g Acettoluid 12 g des Nitroproductes, aus welchem wir nach dem Verseifen gewannen:

5.3 g Nitrotoluidin 1 : 2 : 3,

3.4 g              1 : 2 : 5.

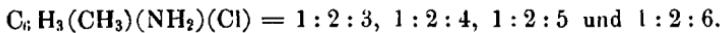
Für die Darstellung des 1 : 2 : 3-Nitrotoluidins kennt man noch eine andere Methode, diejenige von Gnehm und Blumer<sup>1)</sup>.

Nach derselben wird das vorher sulfurirte Orthoacettoluid nitirt, die Sulfo Gruppe alsdann durch Erhitzen eliminiert und die Base 1 : 2 : 3 mit Wasserdampf überdestillirt.

Die Ansbeute bei diesem Verfahren übersteigt nicht diejenige, welche man nach der von uns verbesserten Methode von Lellmann und Würthner erhalten kann; zudem bildet sich nur die Base 1 : 2 : 3, denn der Zweck der Gnehm-Blumer'schen Methode war gerade, die Bildung der Base 1 : 2 : 5 zu verhindern.

### b) Chlor-toluidine.

#### 1. Derivate des o-Toluidins,



Das Derivat 1 : 2 : 3 haben wir bis jetzt noch nicht erhalten können.

Die drei anderen Basen sind schon bekannt.

Das o-Chlortoluidin 1 : 2 : 5 wurde von Lellmann und Klotz<sup>2)</sup> dargestellt, indem sie das Orthoacettoluid in essigsaurer Lösung mit Chlorgas chlorirten. Wir fanden es vortheilhafter, mit Natriumchlorat und Salzsäure zu chloriren.

Beispiel. Wir lösten 15 g o-Acettoluid in 50 ccm Eisessig und setzten 24 g Salzsäure hinzu. In das abgekühlte Gemisch liessen wir tropfenweise eine Lösung von 6.6 g Natriumchlorat in 30 ccm Wasser einfließen, und zwar so, dass die Temperatur 20° nicht überstieg. Nachdem alles Chlorat eingetragen war, wurde eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, hierauf mit Wasser gefällt, filtrirt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das einmal umkrystallisierte Product (Schmp. 135° statt 140°) wurde verseift mittels einer concentrirten alkoholischen Kalilauge — als Verseifungsmittel kann auch Salzsäure angewendet werden — und mit Wasserdampf überdestillirt.

Die Base 1 : 2 : 6 wurde vom entsprechenden Nitrotoluidin ausgehend dargestellt. Es wurde so zuerst das correspondirende Nitro-chlortoluol erhalten (nach der Methode von Sandmeyer), welches alsdann reducirt wurde.

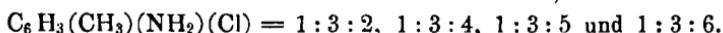
Wir beobachteten bei Gelegenheit dieser Transformationen, dass sich die Diazotirung der Nitrobase langsam und unvollständig vollzieht,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 304, 105.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 231, 317.

und dass sich alsdann bei Ausführung der Sandmeyer'schen Reaction, ausser dem gewünschten Chlornitrotoluol, noch ein zweites Product bildet, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Diese zweite, braungefärbte, pulverige Substanz schmolz, aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, bei 198°.

### 2. Derivate des *m*-Toluidins,



Von diesen Verbindungen sind alle bekannt.

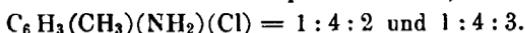
Bei der Darstellung der Base 1:3:2 mit Hülfe des Nitrotoluidins  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2) = 1:2:3$ , beobachteten wir ebenfalls bei der Ausführung der Sandmeyer'schen Reaction die Bildung eines zweiten Productes in ansehnlicher Quantität (ungefähr 50 pCt.). Dasselbe war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, schmolz bei 106° und kristallisierte in gelben Nadeln.

Bei der Darstellung der Base 1:3:4 constatirten wir die Bildung eines analogen Productes, das in gelblich-braunen Nadeln kristallisierte und bei 141° schmolz.

Als Nebenproduct bei der Darstellung der Base 1:3:6<sup>1)</sup> erhielten wir eine rothe, kristallisirende Substanz.

Diese secundären Producte, welche unseres Wissens noch nicht beschrieben worden sind, werden wir später näher untersuchen.

### 3. Derivate des *p*-Toluidins,



Beide Basen sind bekannt.

Die Base 1:4:3 wurde dargestellt sowohl durch Chloriren und nachträgliches Verseifen des *p*-Acettoluids nach den von uns modifizierten Methoden von Wróblewsky<sup>2)</sup> und von Lellmann und Klotz<sup>3)</sup>, wie auch durch Reduction des *m*-Chlor-*p*-Nitrotoluols. Die Darstellung des letzteren Körpers werden wir in einer anderen Abhandlung darlegen.

Behufs Chlorirung des *p*-Acettoluids geben wir 35 g Salzsäure zu einer Lösung von 22.5 g *p*-Acettoluid in 75 ccm Eisessig; alsdann lassen wir zu dem gekühlten Gemische eine Lösung von 10 g Natriumchlorat in 45 ccm Wasser tropfenweise zufliessen. Nach 12-stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wird alsdann mit Wasser gefällt, filtrirt, aus verdünntem Alkohol (5 Th. Wasser auf 1 Th. Alkohol) umkristallisiert und mit Salzsäure verseift.

<sup>1)</sup> Die Base 1:3:6 wurde dargestellt durch Chlorirung des *m*-Acettoluidins. Siehe nächste Abhandlung.

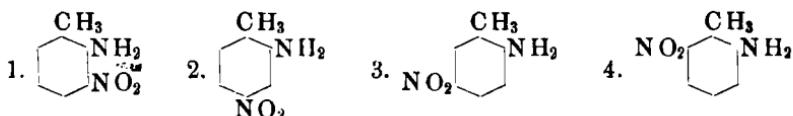
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 168, 196.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 231, 311.

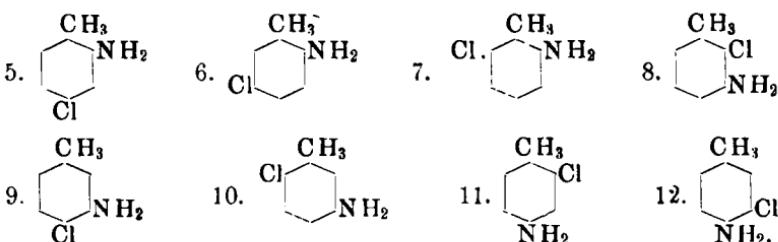
**Prüfung der von den Nitro- und Chlor-Toluidinen  
derivirenden Farbstoffe.**

Zur Erleichterung der Uebersicht führen wir die Constitutions-Formeln der Basen, deren Farbstoffe untersucht worden waren, hier unten an und bezeichnen im Verlaufe dieser Beschreibung die in Frage stehenden Verbindungen mit den ihnen zukommenden Nummern.

**Nitrotoluidine.**



**Chlortoluidine.**



**Farbstoffe, erhalten aus den obengenannten diazotirten Basen durch Copulation mit 1.4-Naphtolsulfosäure.**

Die Ausfärbungen dieser Farbstoffe wurden auf gewöhnlicher Wolle in schwefelsaurem Bade unter Zusatz von Glaubersalz ausgeführt.

a) **Farbstoffe aus den Nitrotoluidinen.**

Diese Farbstoffe geben orangerothe bis rothe Ausfärbungen, und zwar sind die Nuancen der Base 1, 2 und 4 fast identisch (roth-orange), während der von der Base 3 sich ableitende Farbstoff bedeutend röther ist.

Was die Solidität dieser Farbstoffe gegenüber dem Lichte anbetrifft, so sind charakteristische Differenzen zu constatiren. So ist der Farbstoff der Base 1 sehr wenig lichtecht, derjenige der Base 2 zeigt dagegen eine bedeutend grössere Echtheit, derjenige der Base 4 ist im Vergleich zu dem vorhergehenden in die zweite und derjenige der Base 3 in die dritte Stelle zu setzen. Aus diesen That-sachen ist zu entnehmen, dass der Farbstoff, in welchem die Gruppe .N:N. sich in unmittelbarer Nähe der Gruppe NO<sub>2</sub> befindet, am wenigsten lichtecht ist. Wir haben im Weiteren beobachtet, dass der dem Nitrotoluidin (CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)(NO<sub>2</sub>)=1:4:3 entsprechende Farbstoff, in welchem sich also die Gruppe .N:N. ebenfalls in direkter Nähe

der Gruppe  $\text{NO}_2$  befindet, ebenfalls — obschon etwas mehr — wenig lichtecht ist.

In dem Derivat der Base 1 sind alle 3 Gruppen benachbart; vielleicht muss man diesem Unstande die geringe Lichtechnheit zuschreiben.

Was die übrigen Eigenschaften obiger Farbstoffe anbelangt, so ist zu bemerken, dass derjenige der Base 1 sehr leicht, derjenige der Base 3 sehr wenig löslich ist. Der Letztere unterscheidet sich auch noch durch folgendes Verhalten von den anderen: In Wasser suspendirt, geht er auf Zusatz von Soda oder Natronlauge (bei Zusatz von Soda erst beim Erhitzen) mit tiefvioletrother Farbe in Lösung.

### b) Farbstoffe aus den Chlortoluidinen.

Die Farbstoffe der den Nitro-*o*-Toluidinen entsprechenden Chlor-*o*-Toluidine geben eine bedeutend röthere und lebhaftere Nuance.

Vergleicht man die von den Nitrotoluidinen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2) = 1:4:3$  sich ableitenden Farbstoffe mit den aus den entsprechenden Chlortoluidinen dargestellten, so findet man, dass die Letzteren im Gegentheil eine gelblichere Nuance besitzen.

Beim Vergleich der Nuancen der aus den verschiedenen Chlortoluidinen erhaltenen Farbstoffe haben wir Folgendes beobachtet: Alle diese Farbstoffe besitzen eine Nuance zwischen roth und orange, mehr oder weniger stark in das Rothe ziehend. Diejenigen der Basen 6 und 5 sind bedeutend röther als die anderen; diejenigen der Basen 9, 10, 12, 8 und 11 sind unter sich fast gleich, aber von gelblicherer Nuance als 6 und 5; die Base 7 endlich giebt den gelblichsten Farbstoff von allen.

Die Derivate des *o*-Toluidins, mit Ausnahme desjenigen, in welchem das Chlor sich in Ortho gegenüber der Methylgruppe befindet, unterscheiden sich sehr deutlich durch eine röthere Nuance; diejenigen des *m*-Toluidins und des *p*-Toluidins sind alle gelblicher.

Was die Solidität obiger Farbstoffe gegenüber dem Lichte anbelangt, so haben wir analoge Beobachtungen gemacht, wie wir sie bei den Derivaten der Nitrotoluidine constatirten. Der Farbstoff der Base 8 ist gegenüber dem Lichte der am wenigsten echte; hierauf folgen diejenigen der Basen 9 und 12, welche ebenfalls nicht sehr lichtecht sind, und schliesslich derjenige der Base 7; diejenigen der anderen Basen dagegen zeigen eine sehr gute Lichtechnheit. Die Lichtechnheit scheint also von der directen Nachbarschaft des Chlors mit der Amidogruppe herzurühren und ist noch besonders ausgesprochen, wenn alle drei Gruppen,  $(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NH}_2)$ , in Ortho stehen und zugleich Chlor mit Amido direct benachbart ist (bei Base 8).

Was die Löslichkeit anbetrifft, so sind die Farbstoffe der Basen 5, 10 und 11 die löslichsten; die anderen sind weniger leicht löslich,

und besonders wenig löslich in der Kälte sind diejenigen der Basen 8 und 9. Das Derivat der Base 6 verhält sich, was die Löslichkeit anbelangt, wie sein correspondirendes Nitroderivat.

Dies wären die Beobachtungen, welche wir bei den vergleichen- den Studien der in Frage kommenden Farbstoffe Gelegenheit hatten zu machen.

Wir wollen nicht schliessen, ohne Hrn. Dr. Keller, welcher uns bei dieser Arbeit geholfen hat, wie auch den Höchster Farbwerken, welche in zuvorkommender Weise die Mehrzahl der nötigen Producte lieferten und die Ausfärbungen besorgten, unseren Dank auszusprechen.

#### 406. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber die Chlorirung des *m*-Acettoluids.

(Eingegangen am 7. August.)

Durch Chlorirung des *m*-Acettoluids mittels Natriumchlorat und Salzsäure erhielten wir, je nach den angewandten Verhältnissen der Chlorirungsmittel, ein Mono-, ein Di- oder ein Tri-Chlorderivat.

Das Monochlor-*m*-acettoluid, welches, wie weiter unten zu ersehen ist, der Formel  $C_6H_3(CH_3)(Cl)(NH.C_2H_3O)$  (1:2:5) entspricht, wird auf folgende Weise erhalten:

Man löst 18 g *m*-Acettoluid in 60 ccm Eisessig. Zu dieser Lösung fügt man in kleinen Portionen 17 ccm reine Salzsäure; dann setzt man zu der kalt gewordenen Mischung eine Lösung von 5.2 g Natriumchlorat in 20 ccm Wasser und zwar so, dass die Temperatur  $20^\circ$  nicht übersteigt. Das Ganze lässt man nun 15—20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und versetzt alsdann das Reactionsproduct mit Wasser. Hierbei scheidet sich das Monochlor-*m*-acettoluid als ein braunes Oel ab; dieses wird vom Wasser getrennt und dann in Aether aufgenommen; nach dem Verdunsten des Aethers wird der Rückstand direct verseift, durch Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbade.

Das Product löst sich rasch und setzt sich dann als Chlorhydrat der Base krystallinisch ab. Die Lösung des Chlorhydrats wird durch Zusatz von Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann destillirt. Man erhält auf diese Weise eine feste Base, welche, aus Ligroïn umkrystallisiert, bei  $83^\circ$  schmilzt und deren Acetyl derivat einen Schmelzpunkt von  $89^\circ$  zeigt. Die Eigenschaften der erhaltenen Base stimmen vollkommen mit denen des *o*-Chlor-*m*-toluidins überein, wie sie zuerst von Wróblewski<sup>1)</sup>, dann von Goldschmidt und Höning<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 168, 206.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2443; 20, 200.