

# Zur Kenntnis des meta-Toluidins und einiger daraus hergestellter Triphenylmethanfarbstoffe

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich

zur Erlangung der  
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

Nr. 591                      Promotionsarbeit

vorgelegt von

Robert Feer, dipl. Ingenieur-Chemiker  
aus Aarau

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz  
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein



Basel 1929  
Buchdruckerei G. Krebs.

# Leer - Vide - Empty



**Dem Andenken meines lieben Vaters gewidmet.**

## Curriculum vitae.

Am 13. September 1904 wurde ich in Brombach bei Lörrach (Baden) geboren. In Basel besuchte ich die Primarschule und das Gymnasium und erhielt dort im März 1923 das Reifezeugnis. Nachdem ich das Sommersemester 1923 an der Universität Genf eingeschrieben war und mein Studium der Handelswissenschaft und der Vervollständigung der französischen Sprachkenntnisse gewidmet hatte, trat ich im Herbst 1923 in das erste Semester der Chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein. Nach einer halbjährigen Unterbrechung wegen Militärdienstes im Jahre 1926 erwarb ich mir im Oktober 1927 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Im November 1927 begann ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Fierz diese Arbeit über die meta-Toluidinderivate. Ich arbeitete in einem der Privatlaboratorien der technisch-chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule und schloss im Juli 1929 ab.

Zürich, den 8. Juli 1929.

Robert Feer.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle  
meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ,

für das rege Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegen-  
brachte, und die vielseitigen Anregungen zu den Untersuchungen  
meinen besten Dank auszusprechen.

**Leer - Vide - Empty**

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>I. Einleitung:</b>	
Allgemeines über Triphenylmethanfarbstoffe ohne und mit ortho-ständigen Substituenten . . . . .	1
<b>II. Theoretischer Teil:</b>	
<b>A. Ausgangskörper . . . . .</b>	<b>21</b>
1. Nitrierung des Toluols . . . . .	21
2. Reduktion des meta-Nitrotoluols . . . . .	25
3. Alkylierung des meta-Toluidins . . . . .	27
a) Mit Alkohol . . . . .	28
aa) Methylalkohol . . . . .	28
bb) Aethylalkohol . . . . .	29
cc) Isolierung der Basen . . . . .	31
b) Mit Dimethylsulfat . . . . .	37
c) Mit Benzylchlorid . . . . .	40
d) Die Alkylierungsprodukte . . . . .	41
aa) Monomethyl-meta-toluidin . . . . .	41
bb) Dimethyl-meta-toluidin . . . . .	41
cc) Monoaethyl-meta-toluidin . . . . .	44
dd) Diaethyl-meta-toluidin . . . . .	45
ee) Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-meta-toluidin . . . . .	45
4. Sulfurierung des Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-meta-toluidins . . . . .	45
5. Aromatische Aldehyde . . . . .	49
6. Kondensation des Diaethylanilins mit Formaldehyd zur Methanbase und Oxydation zum Hydrol . . . . .	53
<b>B. Triphenylmethanfarbstoffe: Allgemeine Herstellungsmethoden . . . . .</b>	<b>56</b>
1. Farbstoffe mit einer ortho-ständigen Methylgruppe . . . . .	60
2. Farbstoffe mit zwei ortho-ständigen Methylgruppen . . . . .	63
3. Farbstoffe mit drei ortho-ständigen Methylgruppen . . . . .	65

	Seite
III. Experimenteller Teil:	
A. Ausgangskörper . . . . .	67
1. meta-Nitrotoluol . . . . .	67
2. meta-Toluidin . . . . .	68
3. Monomethyl- und Dimethyl-meta-toluidin . . . . .	69
a) Methylierung des m-Toluidins mit Methylalkohol	69
b) Methylierung des Benzal-m-toluidins mit Di-	
methylsulfat . . . . .	72
4. Monoaethyl- und Diaethyl-meta-toluidin . . . . .	77
5. Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-meta-toluidin . . . . .	80
6. Methylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure . . . . .	81
7. Aethylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure . . . . .	83
8. para-Dimethylaminobenzaldehyd . . . . .	84
9. para-Dimethylamino-ortho-toluylaldehyd . . . . .	86
10. Tetraaethyldiaminodiphenylmethan . . . . .	87
11. Tetraaethyldiaminobenzhydrol . . . . .	87
B. Triphenylmethanfarbstoffe . . . . .	88
1. Kondensation der 1, 3, 4-Xylolsulfosäure mit Tetra-	
aethyl-diaminobenzhydrol . . . . .	88
2. Sulfurierung der Leukobase aus 1, 3, 4-Xylolsulfo-	
säure und Tetraaethyldiaminobenzhydrol . . . . .	90
3. Kondensation des para-Dimethylaminobenzaldehyds	
mit Methylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure . . . . .	90
4. Kondensation des para-Dimethylaminobenzaldehyds	
mit Aethylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure . . . . .	91
5. Kondensation des para-Diaethylaminobenzaldehyds	
mit Methylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure . . . . .	92
6. Kondensation des para-Diaethylaminobenzaldehyds	
mit Aethylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure . . . . .	93
7. Kondensation des para-Dimethylamino-ortho-toluyl-	
aldehyds mit Methylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure	93
8. Kondensation des para-Dimethylamino-ortho-toluyl-	
aldehyds mit Aethylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure	94
9. Spektroskopische Untersuchungen . . . . .	94

## I. Einleitung.

Triphenylmethanfarbstoffe zeichnen sich durch klare und leuchtende Töne aus. Mit keiner anderen technischen Farbstoffklasse gelingt es, so lebhaftige Färbungen zu erzeugen.

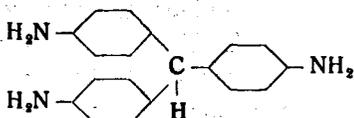
Als Farbstoffe basischer Natur kommen sie in Form von salzsauren, manchmal auch als essigsäure, oxalsäure und Chlorzinkdoppelsalze in den Handel und werden auf mit Tannin vorgebeizter Baumwolle, Wolle und Seide ausgefärbt. Durch Einführung von Sulfogruppen entstehen saure Farbstoffe, fast gleichen Farbtones, die als Natronsalze besonders zum Färben von Wolle und Seide dienen. Derivate der Triphenylcarbinolcarbonsäure (Phthaleine) finden vor allem auf Seide, im Wolldruck und für Lackfarben Verwendung.

Alle diese Farbstoffe besitzen jedoch eine geringe Licht- und Waschechtheit, und auch ihre Säure- und Alkaliechtheit lässt mit wenigen Ausnahmen sehr zu wünschen übrig. Die neuzeitlichen Bestrebungen nach Echtheit und der damit verbundene rasche Ausbau anderer Gruppen bringen es mit sich, dass diese Farbklasse an Bedeutung stark verloren hat und als nicht mehr wandlungsfähig zurückgetreten ist. Nur den höheren Herstellungskosten der patentierten Säurealizarinfarbstoffe gleicher Farbwirkung, die bei fast identischer Reinheit bedeutend lichtechtere und auch meist alkaliechte Töne liefern, ist es zuzuschreiben, dass das Fuchsin, Malachitgrün und Anilinblau nicht noch mehr verdrängt worden sind. Es ist aber anzunehmen, dass diese Farbstoffe schliesslich ganz aus der Textilindustrie verschwinden werden. In einzelnen Fällen nur, wo es sich lediglich um eine lebhaftige, wenn auch weniger echte Färbung handelt, werden die Triphenylmethanfarbstoffe sich als älteste Vertreter der Farbenchemie halten können.

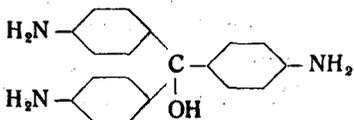
Die Chemie dieser Gruppe scheint aber heute erschöpft zu sein, es mag einzig noch die Entwicklung gewisser Vertreter übrig bleiben, die als nachchromierbare Farbstoffe Verwendung finden und als solche den heutigen Anforderungen bis zu einem gewissen Grad gerecht werden.

Bis in die Gegenwart haben die Triphenylmethanfarbstoffe als die ersten künstlichen Farbstoffe, die in den Handel gekommen sind, eine Menge von Anregungen für die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution gegeben, und das Studium ihrer Entstehungsweise und die Aufklärung ihrer Konstitution haben wissenschaftlich viel zur Entwicklung der Farbenchemie beigetragen. Die Theorien, die sich mit ihrer Konstitution befassen, sind noch nicht aufgeklärt und immer noch Gegenstand der Diskussion.

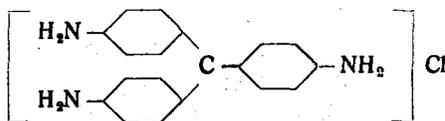
Die Leukobase:



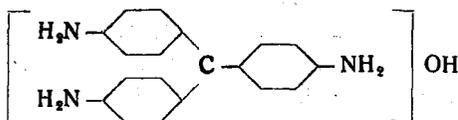
geht durch Oxydation in die Carbinolbase über:



Durch die Behandlung der Carbinolbase mit Säure entsteht unter Austritt von Wasser der Farbstoff, der als ionisiertes Salz aufgefasst werden muss:



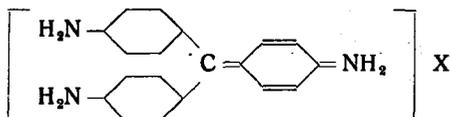
Durch Alkali wird dieses über die sehr unbeständige, gefärbte Farbbase:



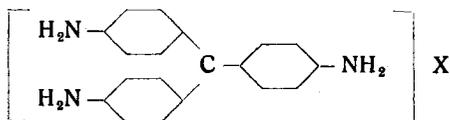
in die farblose Carbinolbase übergeführt. Der Übergang der Farbsalze in die Carbinolbasen unter Bildung unbeständiger richtiger Farbbasen als Zwischenprodukt ist heute wohl allgemein ange-

nommen. Hantzsch<sup>1)</sup> hat deren Existenz durch Leitfähigkeitsbestimmungen bewiesen. Nach Versetzen des Farbsalzes mit der aequimolekularen Menge Alkali entsteht eine Lösung, die den Strom so gut wie Ammoniumhydroxyd leitet. Dieses Leitungsvermögen verschwindet aber, sobald die Umlagerung in die Carbinolbase stattfindet.

Die Ansichten über die Struktur der Farbsalze sind sehr verschieden. Nach älteren Anschauungen liegen eigentliche Ammoniumverbindungen vor. Die chemische Formulierung kann dann einzig unter der Annahme erfolgen, dass einer der drei Benzolkerne in chinoide Form übergeht:



Entgegen dieser Chinoidtheorie, deren Hauptvertreter Kehrman ist, macht sich in neuerer Zeit die Auffassung geltend, dass Carboniumsalze bzw. Basen bestehen, deren Struktur nicht chinoid aufgefasst zu werden braucht:



Es kommt also zuletzt auf die Frage hinaus, ob der Stickstoff oder der Kohlenstoff in diesen Körpern die positive Ladung trägt. Keine der angegebenen Formeln, so wenig wie viele andere, hier nicht erwähnte Erklärungen, vermögen aber den im Farbstoffmolekül herrschenden Zustand zu verdeutlichen. Je mehr die Materie durchforscht wird, um so komplizierter werden die Verhältnisse. Unsere Formelbilder sind unbefriedigend, stellen eine sehr unvollkommene chemische Zeichensprache dar und können nur annähernd einen Begriff der Affinitätsbeziehungen geben. Vor allem lassen sie die zwischen nicht direkt benachbarten Atomen bestehenden Wirkungen unberücksichtigt.

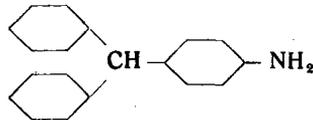
Alle diese physikalisch-chemischen Diskussionen haben jedoch die technische Entwicklung der Triphenylmethanfarbstoffe nicht beeinflusst, da einzig die eigentlichen Konstitutionsaufklärungen begleitend gewesen sind. Durch A. W. v. Hofmann<sup>2)</sup> ist schon

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 32,3109 (1899); 33,273,752 (1900).

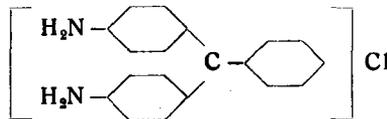
<sup>2)</sup> A. W. v. Hofmann, J. pr. Ch. 77,190 (1859); 87,226 (1862).

1858 die Zusammensetzung des Fuchsin bekannt geworden, jedoch ohne dabei die Konstitution und Bildungsreaktion zu erkennen. Erst 1878 haben E. und O. Fischer<sup>1)</sup> durch Überführung des sog. para-Leukanilins in Triphenylmethan den einwandfreien Beweis erbracht, dass allen Farbstoffen dieser Gruppe das Triphenylmethan zugrundeliegt. Durch Experimente haben die Forscher die Notwendigkeit der Anwesenheit von einem Mol para-Toluidin in dem Gemisch von drei Mol (Anilin und Toluidin) der Fuchsin-schmelze nachgewiesen und daraus den Schluss gezogen, dass das para-Toluidin den Methankohlenstoff des Triphenylmethans liefert. Dabei ist es einerseits möglich, in der Oxydationsschmelze zunächst die Bildung eines para-Aminobenzylalkohols anzunehmen, der sich mit einem Mol Anilin zum Diaminodiphenylmethan kondensiert; durch Oxydation geht dieses in das entsprechende Hydrol über, das nach der Vereinigung mit einem zweiten Mol Anilin Triaminotriphenylmethan und schliesslich Fuchsin liefert. Andererseits kann sich auch durch Oxydation para-Aminobenzaldehyd bilden, der nach Kondensation mit zwei weiteren Mol. Anilin Triaminotriphenylmethan und letztlich Fuchsin entstehen lässt. Diese Erklärungen haben Licht in die Bildungsweise der Triphenylmethanfarbstoffe gebracht und damit Wege zu weiterer Forschung ermöglicht.

Die Farbstoffe werden gebildet durch Einführung von Amino- oder Hydroxylgruppen in die Benzolkerne des Triphenylmethans. Es muss dabei mindestens eine Aminogruppe in para-Stellung zum Methankohlenstoff stehen:



Die entstandene Leukobase geht durch Oxydation in Gegenwart von Säure in den Farbstoff über. Zur Erzielung technisch brauchbarer Färbungen ist es nötig, dass mindestens zwei para-ständige Aminogruppen vorhanden sind. Der einfachste Triphenylmethanfarbstoff ist demnach das folgende, technisch bedeutungslose Violett:



<sup>1)</sup> E. und O. Fischer, A. 194,242 (1878); B. 11,1076 (1878); 12,2348 (1879).

Doebner<sup>1)</sup> hat diesen Körper aus Benzotrchlorid und Anilin unter Mitwirkung von Nitrobenzol und Eisenfeilen in unreinem Zustand gewonnen. v. Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> gelangen durch Kondensation von Benzaldehyd und Anilin mittels Salzsäure zu der reinen Verbindung.

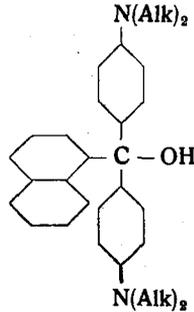
Durch Substitution lässt sich die Nuance des „Doebnerschen“ Violetts verändern, und zwar können die Wasserstoffatome der Aminogruppen ersetzt werden durch Alkylreste wie Methyl, Aethyl, Benzyl und durch Arylreste wie Phenyl, Toly, Naphthyl, ebenso wie die Wasserstoffatome der Benzolkerne durch Gruppen wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  usw. Die koloristische Wirkung der ins Molekül eintretenden Gruppen hängt stark von ihrer Stellung zum Methankohlenstoff ab. Während Substituenten wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{Alk})_2$ ,  $\text{OH}$  in der para-Stellung einen sehr grossen Einfluss auf den Farbton ausüben, haben Gruppen wie  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  nur dann eine besondere Wirkung, wenn sie in die ortho-Stellung zu stehen kommen.

Die Substitution in der Aminogruppe bewirkt eine Farbvertiefung. Aus Doebners Violett, das rotviolett ist, entstehen durch Eintritt von Methylgruppen blauviolette bis grüne Töne. Das unter dem Namen Malachitgrün bekannte Tetramethylderivat wird durch Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin in Gegenwart von Schwefelsäure und unter Oxydation der so erhaltenen Leukobase hergestellt. Ganz entsprechend lässt sich aus Diaethylanilin die Tetraaethylverbindung gewinnen. Wie alle Aethylderivate auf dem Gebiet der Triphenylmethanfarbstoffe stellt dieses ein etwas gelbstichigeres Grün dar, das durch den Namen Brillantgrün gekennzeichnet wird. Malachitgrün ist sehr unecht, ebenso wie die durch Sulfuration des fertigen Farbstoffes entstandene para-Sulfosäure, die sich nicht viel leichter zu lösen vermag als der unsulfurierte Farbstoff. Um eine genügende Wasserlöslichkeit zu erreichen, bedarf es mindestens zweier Sulfogruppen im Molekül. Wichtiger sind deshalb die Sulfosäuren der Alkyl-Benzyl-Malachitgrüne. Sie werden nach den gleichen Methoden gebildet durch Kondensation der Benzaldehyde mit sulfurierten Alkylbenzylanilinen, in denen sich die Sulfogruppen in den Benzylresten befinden. Es werden so Di- und Trisulfosäuren gewonnen. Durch den Eintritt der Sulfogruppe wird der Farbton sehr wenig verändert. Diese „Säuregrün“ dienen zum Färben von Wolle und Seide, besitzen

<sup>1)</sup> O. Doebner, A. 217,242 (1883).

<sup>2)</sup> A. v. Baeyer, V. Villiger, B. 37,2860 (1904).

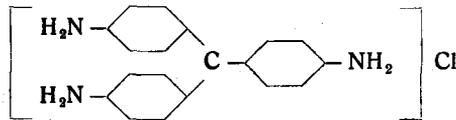
aber keine bessere Lichtechtheit als die basischen Farbstoffe und haben vor allem den Nachteil der Alkaliempfindlichkeit. Grösseres Interesse haben die Naphthalingrün, die eine rein grüne bis blaugrüne Nuance zeigen, von folgender Konstitution:



Die Einführung von Sulfogruppen in den Naphthalinkern führt zu entsprechenden sauren Farbstoffen.

Stärker farbvertiefend als die Alkylreste wirken in den Aminogruppen die Arylreste.

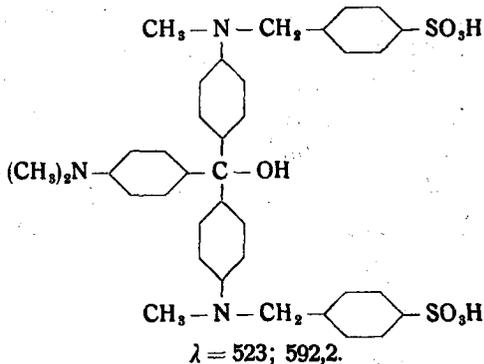
Im Gegensatz zu Malachitgrün, dessen Grundkörper, das Doebnersche Violett, keine technische Bedeutung hat, steht das Fuchsin, der entsprechende Triaminotriphenylmethanfarbstoff:



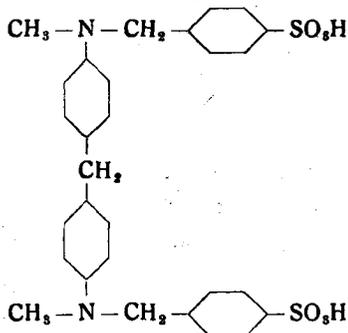
Allgemein wird er para-Rosanilin, auch para-Fuchsin, genannt. Das um eine Methylgruppe in ortho-Stellung zu einer der Aminogruppen reichere Produkt heisst Rosanilin oder Fuchsin. Durch Einwirkung von schwach rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, die Wolle gleich wie der basische Farbstoff anfärbt, alkaliempfindlich ist und infolgedessen die Sulfogruppe in meta-Stellung zum Methankohlenstoff trägt.

Die Alkylderivate des Fuchsins stellen ebenfalls wertvolle Farbstoffe dar. Hier führt die Alkylierung durch Einführung von Methyl, Aethyl oder Benzyl in die Aminogruppe nur zu Violett. Das rote Fuchsin geht bei der Methylierung über Rotviolett in Violett, dem Methylviolett, dem Pentamethyl-(Hexamethyl-)Fuchsin, und schliesslich in das Blauviolett des Hexamethylproduktes, des Krystallvioletts über. Der Farbstoff wird um so blauer, je mehr Methylgruppen er enthält. Die Aethylierung liefert das Aethylviolett, das an Bedeutung hinter dem Methylviolett und Krystallviolett steht. Durch Benzylierung des Methylvioletts entstehen Gemische

von Hexamethyl- und Pentamethylbenzyl-Rosanilinen, die noch etwas blauer als das Krystallviolett färben. Wichtiger als die basischen Violett sind die Sulfosäuren der Polyalkylrosanilinfarbstoffe. Die Verwendung von Benzylresten an Stelle anderer Alkyle ermöglicht die leichte Einführung von Sulfogruppen. Es bilden sich so sehr schöne saure Farbstoffe, die unter dem Namen „Säureviolett“ zu den wertvollsten blauviolettten Farbstoffen der Farbenchemie gehören. Hier sei z. B. das Säureviolett 5B genannt:

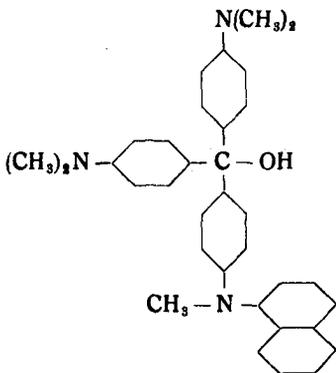
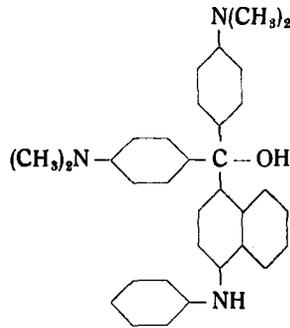


Die Herstellung geschieht folgendermassen: Methylbenzylanilin wird sulfuriert zur Methylbenzylanilinsulfosäure und diese durch Einwirkung von Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure in die entsprechende Methanbase übergeführt:

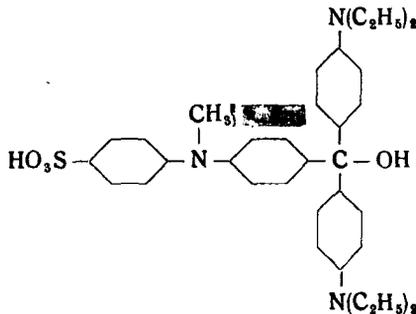


Die Kondensation der Methanbase mit Dimethylanilin in Gegenwart von Natriumbichromat als Oxydationsmittel liefert den Farbstoff. Es ist nicht nötig, die einzelnen Stufen der Reaktion zu isolieren. — In derselben Weise lassen sich durch Verwendung anderer Basen die verschiedensten Säureviolett kombinieren. Die Nuance verschiebt sich nach Rotviolett, wenn in der letzten Phase die Methanbase statt mit Dimethylanilin mit Monoethyl-ortho-toluidin zusammenoxydiert wird, nach Blauviolett, wenn an Stelle des Methylbenzylanilins und Dimethylanilins im Säureviolett 5B

die entsprechenden Aethylbasen zur Verwendung kommen. Unter dem Einfluss der Methyl-, Aethyl- und Benzylgruppen ändert sich also der Ton des roten Fuchsins zu einem rotstichigen Blau. Stärker dagegen ist die Wirkung der Arylgruppen als Substituenten wie Phenyl, Tolyl oder Naphthyl. Die Farbschattierung schlägt dadurch gegen Tiefblau um. Es sind so Derivate des Rosanilins möglich, die einerseits neben den Alkylgruppen auch eine Arylgruppe enthalten, andererseits auch solche, die nur Arylgruppen tragen. Hergestellt werden die einen durch Kondensation des Michlerschen Ketons mit Diphenylamin- oder Phenyl-naphthylaminderivaten in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und die anderen durch Einwirkung von Anilin oder auch Toluidin auf die Fuchsine in Gegenwart von Benzoesäure, Oxalsäure oder Essigsäure. In diese Gruppe gehören in erster Linie die Viktoriablaue.

Viktorablau 4R<sup>1)</sup> $\lambda = 593,5$  u.  $538,5$ Viktorablau B<sup>1)</sup> $\lambda = 619,5$  u.  $567$ 

Durch Verwendung von Komponenten, die Sulfogruppen tragen, werden saure Farbstoffe gewonnen, wie z. B. das sulfurierte Alkali-violett 6B aus Aethylketon und sulfuriertem Methyl-diphenylamin<sup>1)</sup>:

 $\lambda = 613,2$  u.  $534,8$ 

<sup>1)</sup> D. R. P. 27789, Frdl. 1,80.

Mit wenigen Ausnahmen stellen diese Arylalkylrosaniline aber basische Farbstoffe dar. Trotz ihrer Unechtheit, allein wegen der unerreichten Reinheit, werden sie in der Seidenfärberei sehr viel gebraucht. Sie sind schwer löslich und werden auf Tannin-Brechweinsteinbeize verwendet. Auffallend verhalten sich die Naphthalinderivate. Diese zeichnen sich nämlich als Tannin-Antimonyllacke auf die Faser gebracht vor den anderen durch ihre Wasserechtheit und Seifenkochechtheit aus, eine Eigenschaft, die sich nicht aus der Konstitution ergibt.

Unter den Arylderivaten des Fuchsin besitzen zwei- bis dreimal phenylierte Produkte eine gewisse Bedeutung. Triphenylrosanilin stellt ein Blau dar und ist unter dem Namen „Anilinblau“ bekannt. Da der Farbstoff sehr schwer löslich ist, hat er in Form seiner Sulfosäure grössere Wichtigkeit. Alle Farbstoffe, die durch Sulfuration des Anilinblaus entstehen, leiden unter dem Mangel an Alkaliechtheit. Aber trotz der Unechtheit erfreuen sich diese Produkte wegen der prächtigen Farbe ziemlicher Beliebtheit.

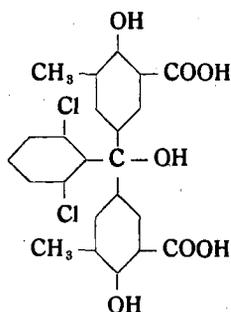
Trinaphthylierte Rosaniline und deren Sulfosäuren bilden sich nach der gleichen Art wie die Anilinblau. Sie färben interessanter Weise bei Gegenwart von Aluminiumsalzen Baumwolle direkt in lebhaften, aber sehr unechten Tönen an.

Bei den Triaminotriphenylmethanfarbstoffen lässt sich ein Grün nur herstellen durch Acetylierung einer Aminogruppe oder durch Addition eines Halogenalkyls unter Bildung einer Ammoniumverbindung oder durch Umwandlung in eine Chinolingruppe. Der Stickstoff geht bei der Reaktion in die fünfwertige Form über und scheidet damit als Auxochrom aus. Es entstehen somit die Nuancen der entsprechenden Diaminotriphenylmethanderivate. Die Trialkylammoniumsalze, die aus der Anlagerung von Halogenalkylen hervorgehen, verlieren die addierte Gruppe beim Erhitzen und gehen wieder in das ursprüngliche Violett über. Heute erwecken diese grünen Farbstoffe nur noch theoretisches Interesse. Sie sind durch die billigeren und beständigeren Malachitgrünmarken verdrängt worden.

Charakteristisch verhalten sich die Triaminotriphenylmethanfarbstoffe gegenüber Mineralsäuren. Je nach der Menge und Konzentration kommen verschieden mehrsaurige Salze zustande, von denen jedes sein besonderes Absorptionsspektrum aufweist. Eine Lösung von Krystallviolett färbt sich z. B. auf Zusatz von Salzsäure zunächst grünblau unter Bildung des zweisäurigen Salzes, dann orangerot unter Bildung des dreisäurigen Salzes und mit konzentrierter Schwefelsäure rein gelb. Die Wirkung jeder

Aminogruppe wird durch die Salzbildung paralysiert. Durch Verdünnen oder Neutralisieren der mehrsaurigen, leicht hydrolysierbaren Salze kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück.

Die Einführung von Hydroxylgruppen — an Stelle der Aminogruppen — ins Molekül führt zu den Aurinen. Die Kondensation von Salicylsäure und ortho-Kresotinsäure mit Benzaldehyden, die eine Methyl- oder Chlorgruppe in ortho-Stellung zur Aldehydgruppe enthalten, liefert Hydroxylderivate mit zwei Auxochromen, die als solche wertlos sind, aber in Form ihrer Chromlacke gewisse Wichtigkeit haben. Ein interessantes Produkt dieser Art ist das Eriochromazurol B<sup>1)</sup> aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure:



$\lambda$  in Sodalösung = 598,3

Nach Sandmeyer<sup>2)</sup> wird die auf die Kondensation folgende Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure ausgeführt. Es färbt unschöne Bordeauxtöne auf Wolle, die durch Nachchromieren in ein sehr reines und volles Blau übergehen. Die Färbungen zeichnen sich durch ihre Walk- und Schwefelechtheit aus. Farbstoffe, die aus o-Sulfobenzaldehyd aufgebaut sind, färben in Tönen an, die gleichzeitig eine erhöhte Echtheit gegen Alkalien zeigen<sup>3)</sup>.

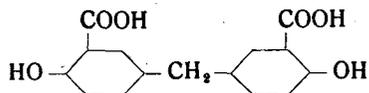
Die Trioxytriphenylmethanfarbstoffe haben geringe technische Bedeutung. Wie die Fuchsine unterliegen sie denselben Veränderungen durch Säure und Alkali und dienen deshalb zufolge ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserstoff- und Hydroxylionen vielfach als Indikatoren. — Ein interessantes Produkt dieser Reihe stammt von Sandmeyer<sup>4)</sup>. Durch Kondensation von Formaldehyd mit Salicylsäure in konzentrierter Schwefelsäure entsteht das Dioxycarboxy-diphenylmethan:

<sup>1)</sup> D. R. P. 199943, Frdl. 9,204; Vgl. D. R. P. 189938, Frdl. 9,200.

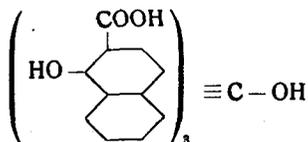
<sup>2)</sup> D. R. P. 189938, Frdl. 9,200.

<sup>3)</sup> D. R. P. 198909, Frdl. 9,201.

<sup>4)</sup> D. R. P. 49970, Frdl. 2,50.



Die erhaltene Verbindung wird mit Nitrosylschwefelsäure und einem dritten Molekül Salicylsäure zum Farbstoff oxydiert. Dieser liefert mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt nach dem Dämpfen ein reines waschechtes, aber nicht lichtechtes Rotviolett. — Aus 1,2-Oxynaphthoesäure bildet sich das entsprechende Naphthalinderivat<sup>1)</sup>:



Die Verbindung wird in wässriger ätzalkalischer Lösung unter Mitwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Kupfer hergestellt. Der Chromlack dieses Farbstoffes zeigt fast dieselbe Nuance wie Eriochromazurol B.

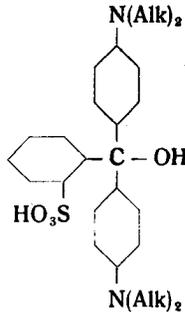
Echtere Färbungen mit Triphenylmethanfarbstoffen werden erst erzeugt, wenn gewisse Gruppen im Molekül eine ortho-Stellung zum Methankohlenstoffatom einnehmen. Es sind dies vor allem die Sulfogruppe, dann die Chlor-, Carboxyl-, Methyl-, Nitro-, Methoxygruppe u. a. m. Der Einfluss solcher „orthoständiger“ Substituenten zeigt sich in zweierlei Hinsichten. Erstens verschiebt sich die Nuance mit dem Eintritt in die ortho-Stellung von Rot nach Blau oder von Grün nach Blau, und zweitens nimmt dadurch die Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien zu, also Lösungen und Färbungen ortho-substituierter Triphenylmethanfarbstoffe entfärben sich nicht bei der Behandlung mit Lauge, Alkalicarbonat oder Ammoniak. Bei schwächer wirkenden Substituenten, wie z. B. Methyl, müssen zwei Gruppen in dieser Art ins Molekül eintreten, um den genannten Effekt vollständig zu erreichen.

Die Sulfogruppe besitzt im allgemeinen keine auxochrome Eigenschaften, und dementsprechend ändert sich beim Sulfurieren einer Anzahl von Malachitgründerivaten die Nuance im Vergleich mit der der Ausgangsprodukte nicht. Dagegen hat sie als o-Substituent einen starken Einfluss. o-Sulfomalachitgrün<sup>2)</sup> ist blau und

<sup>1)</sup> D. R. P. 356772, Frdl. 14,727.

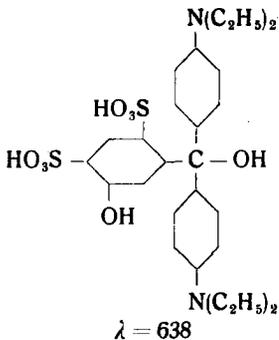
<sup>2)</sup> D. R. P. 80982, Frdl. 4,212; 89397, Frdl. 4,184.

gegen Alkalien vollkommen echt. Es hat sich gezeigt, dass allgemein jeder Säurefarbstoff vom Typus:

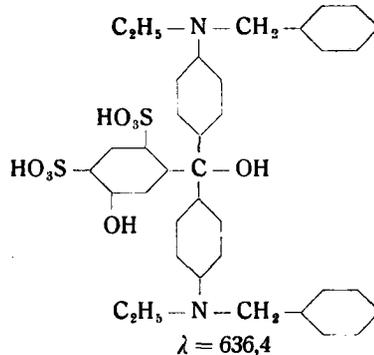


eine rein blaue Nuance zeigt und dass die Farbtöne sich nur wenig voneinander unterscheiden. Die hierher gehörenden Farbstoffe werden zu der farbtechnisch sehr wichtigen „Patentblaugruppe“ gezählt, da das Patentblau deren erster wichtiger Vertreter ist. Im Jahre 1888 hat Hermann bei Meister, Lucius und Brüning in Höchst durch Kondensation des meta-Nitrobenzaldehyds mit Diäthylanilin, Aethylbenzylanilin und ähnlichen, die Überführung der Nitrogruppe durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen in die Oxygruppe und nachherige Sulfuration des so erhaltenen Oxy-malachitgrüns bezw. Oxybrillantgrüns Triphenylmethanfarbstoffe von grünblauer Nuance hergestellt, die sich durch ihre Alkali-echtheit und ihr Egalisiervermögen auszeichnen. Im Handel sind diese Produkte unter dem Namen Patentblau V und A bekannt<sup>1)</sup>.

Patentblau V



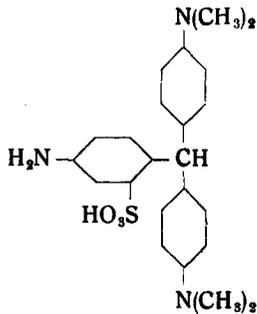
Patentblau A



Die vorzüglichen färberischen Eigenschaften dieser Körper sind dem meta-ständigen Hydroxyl des m-Oxybenzaldehyds zugeschrieben worden, bis Sandmeyer den Sachverhalt wirklich

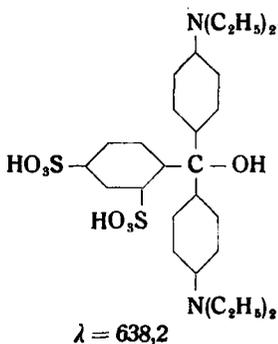
<sup>1)</sup> D. R. P. 46384, Frdl. 2,31; 48523, Frdl. 2,39; 50286, Frdl. 2,37.

aufgeklärt und gezeigt hat, dass bei der Sulfuration die durch das m-ständige Hydroxyl in die o-Stellung dirigierte Sulfogruppe dem Farbstoff die blaue Nuance und die Wirkung der Alkalibeständigkeit verleiht. Zum Beweis kondensierte Sandmeyer das Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Metanilsäure in schwefelsaurer Lösung und erhielt den nachfolgenden Triphenylmethankörper:

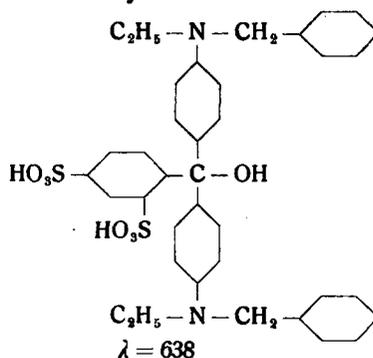


Durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol ersetzte er die Aminogruppe durch Wasserstoff. Die so gewonnene Leukobase des o-sulfurierten Malachitgrüns geht bei der Oxydation in einen blaugrünen Farbstoff über, der sich durch dieselbe Alkaliechtheit wie das Patentblau auszeichnet<sup>1)</sup>. Die isomere p-Sulfosäure des Malachitgrüns ist ja alkaliunecht. Ebenso stellte Sandmeyer aus m-Toluolsulfosäure und Hydrol einen alkaliichten blaugrünen Farbstoff her<sup>2)</sup>. — Die einfachsten Vertreter der Patentblaugruppe sind die aus 2,4-Benzaldehyddisulfosäure und Diaethylamin bzw. Aethylbenzylamin hergestellten Farbstoffe, die als Xylenblau bekannt sind<sup>3)</sup>:

Xylenblau VS



Xylenblau AS

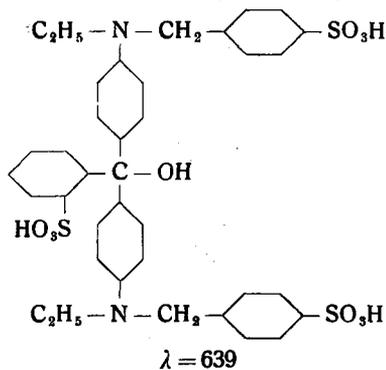


<sup>1)</sup> D. R. P. 80982, Frdl. 4,212.

<sup>2)</sup> D. R. P. 87176, Frdl. 4,213.

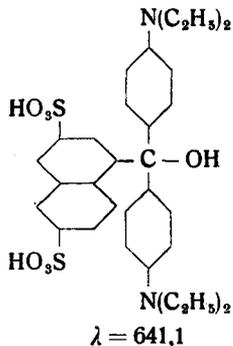
<sup>3)</sup> D. R. P. 98321, Frdl. 5,207; 154528, Frdl. 7,108.

Durch Kondensation von *o*-Sulfobenzaldehyd mit Aethylbenzylanilin, Sulfuration des Leukokörpers oder durch Kondensation des *o*-Sulfobenzaldehyds mit der Aethylbenzylanilinsulfosäure und nachherige Oxydation entsteht das Erioglaucin A<sup>1)</sup> von Sandmeyer:



Die Patentblau färben etwas grünblauer als Erioglaucin und die beiden Xylenblau. Es besitzen aber alle dieselben färberischen Eigenschaften. Sie sind lichtunecht und gar nicht waschecht, zeichnen sich aber als sehr wertvolle Egalisierfarbstoffe aus, indem sie in ausserordentlich gleichmässigen reinen Tönen färben. Sie dienen nur zum Färben von Wolle. Auf Seide sind sie wegen ungenügender Affinität zur Faser ungeeignet. Zum Teil werden sie auch zur Herstellung von Lacken verwendet.

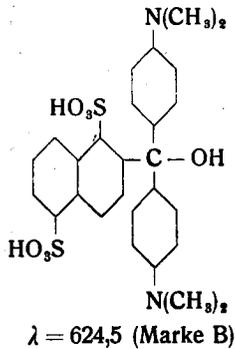
Wird in den Patentblau die Arylgruppe, die die Sulfogruppe trägt, durch Naphthalin oder Naphthalin- oder Naphtholsulfosäuren ersetzt, so bilden sich die entsprechenden Diphenyl-naphthyl-derivate. Diese zeigen eine grüne bis blaue Nuance. Aus Tetraethyl-diaminobenzhydrol und Naphthalin-2,7-disulfosäure entsteht das Naphthalingrün V<sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> D. R. P. 89397, Frdl. 4,184.

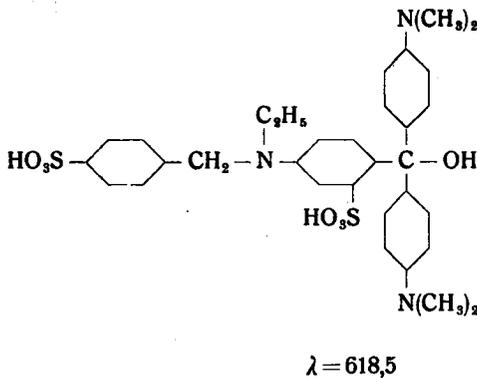
<sup>2)</sup> D. R. P. 108129, Frdl. 5,196; 110086, Frdl. 5,199; entgegen den Literaturangaben kondensiert die Naphthalin-2,7-disulfosäure in der 4-Stellung (private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz).

Die Naphthalin-2,6- und -1,6-disulfosäure liefern etwas gelbere und weniger ausgiebige Farbstoffe. Eine rein blaue Farbe wird aus dem Kondensationsprodukt des Tetramethyldiaminobenzhydrols mit 1,5-Naphthylaminsulfosäure nach Ersatz der Aminogruppe durch die Sulfogruppe und Oxydation erhalten<sup>1)</sup>:



Dieser Farbstoff, der als Neupatentblau bekannt ist, besitzt eine ziemliche Säure- und Walkechtheit.

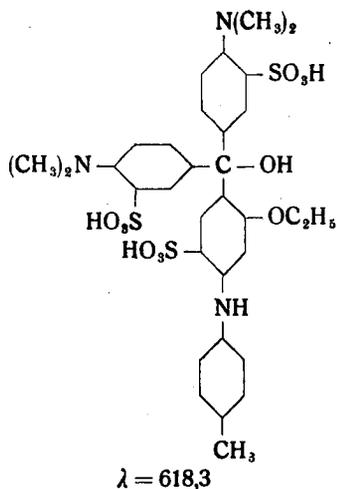
Sehr lebhaft, beinahe rein blaue Färbungen liefert das Echtsäureviolett 10 B, ein Triaminotriphenylmethanfarbstoff:



Der Farbton ist sehr wenig verschieden von dem Säureviolett 6 B N<sup>2)</sup>, das wegen seiner schönen reinen Färbungen zu den wichtigsten Säurefarbstoffen zu zählen ist:

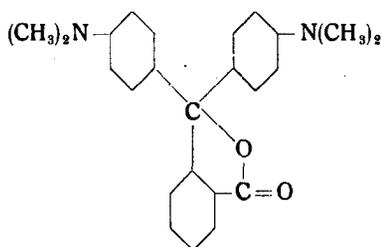
<sup>1)</sup> D. R. P. 97106, Frdl. 5,200; 97286, Frdl. 5,202.

<sup>2)</sup> D. R. P. 62539, Frdl. 3,142.



Die Reinheit dieses Farbstoffes ist durch die o-ständige Aethoxygruppe bedingt.

Der Grund, weshalb diese Farbstoffe mit o-ständiger Sulfo- gruppe gegen Alkalien Widerstandsfähigkeit zeigen, ist nicht aufgeklärt. Nach älteren Anschauungen bildet sich zwischen dem Carbinolhydroxyd und der Sulfo- gruppe ein inneres Anhydrid, eine Ansicht, die durch den Umstand der Schwerlöslichkeit derartiger Leukoverbindungen unterstützt würde. Die Tatsache aber, dass neutrale Gruppen wie Methyl<sup>1)</sup> dieselbe Wirkung auszuüben vermögen, steht mit dieser Erklärung im Widerspruch. Dafür spricht auch, dass das Kondensationsprodukt aus Dimethylanilin und Phthalsäureanhydrid:



sich nicht zu einem Farbstoff oxydieren lässt<sup>2)</sup>. Die Bildung des letzteren ist erst möglich, wenn die Laktonbindung durch Einwirkung von Lauge gelöst und die dadurch entstandene Carboxyl- gruppe verestert wird, um beim Zusatz von Säure während der

<sup>1)</sup> Vgl. diese Arbeit auf den nachstehenden Seiten.

<sup>2)</sup> A. Haller, A. Guyot, C. r. 119,206 (1871).

Oxydation einen weiteren Ringschluss zu verhindern. — Einstweilen können wir die Tatsache der Alkaliechtheit nur als solche feststellen und die Erscheinung weniger auf einen chemischen Einfluss des o-Substituenten zurückführen als auf einen sterischen Schutz der Konfiguration des Farbstoffmoleküls.

Von technischer Bedeutung sind auch die Mono- und Dichlorverbindungen, die eine Chlorgruppe in o-Stellung haben. Sie färben ebenfalls blauere Töne und zeigen neben der besseren Alkaliechtheit auch eine bessere Lichtechtheit. Hierher gehört das Setoglaucin<sup>1)</sup>, aus o-Chlorbenzaldehyd und Dimethylanilin, das zum Färben von Seide dient. Noch blauere Färbungen entstehen, wenn Dimethylanilin durch Monomethyl-o-toluidin bezw. Monoethyl-o-toluidin ersetzt wird. Das Setocyanin O<sup>1)</sup> stellt das Produkt aus o-Chlorbenzaldehyd und Monoethyl-o-toluidin dar und das Firnblau<sup>2)</sup> dasjenige aus 2,5-Dichlorbenzaldehyd und Monomethyl-o-toluidin.

Diese basischen Farbstoffe werden vor allem zum Druck verwendet.

Die Wirkung der Carboxylgruppe äussert sich in der o-Stellung in ganz ähnlicher Weise wie diejenige anderer saurer Substituenten. Malachitgrün, das im nicht amidierten Kern eine veresterte Carboxylgruppe trägt, stellt ein Blau dar<sup>3)</sup>, ebenso die entsprechende Verbindung des Krystallvioletts<sup>4)</sup>. Weniger stark kommt der Einfluss der o-ständigen Nitrogruppe zum Ausdruck<sup>5)</sup>, und noch viel schwächer ist derjenige der Hydroxylgruppe. Eine o-ständige Hydroxylgruppe im nicht amidierten Kern des Malachitgrüns lässt die Nuance unverändert<sup>6)</sup>. Dafür macht sich deren Einfluss im Krystallviolett stärker geltend und verschiebt die Nuance nach Blau<sup>7)</sup>. Zwei Hydroxylgruppen im nicht amidierten Kern des Malachitgrüns, von denen die eine in p-Stellung steht, bewirken ein Blau, drei ein Blauviolett (auf Aluminiumbeize)<sup>8)</sup>. Die Wirkung einer Methoxygruppe ist ebenso unbedeutend wie die einer Hydroxylgruppe<sup>9)</sup>. — Die Methylgruppe verhält sich wie ein saurer Substituent. p-Methylmalachitgrün<sup>10)</sup> weist eine ebenso gelbstichige

<sup>1)</sup> D. R. P. 94126, Frdl. 4,189.

<sup>2)</sup> D. R. P. 71370, Frdl. 3,106.

<sup>3)</sup> O. Fischer, A. 206, 101 (1880); A. Haller, A. Guyot, l. c.

<sup>4)</sup> C. Zündel, Diss. Basel 1896, S. 32.

<sup>5)</sup> O. Fischer, B. 15,682 (1882); 17,1889 (1884).

<sup>6)</sup> O. Fischer, B. 14,1522 (1881).

<sup>7)</sup> E. Noelting, B. 39,2054 (1906).

<sup>8)</sup> P. Gerlinger, Diss. Basel 1904, S. 11 u. 12.

<sup>9)</sup> E. Noelting, l. c., 2050.

<sup>10)</sup> V. Hanzlik, A. Bianchi, B. 32,1287 (1899).

Nuance auf wie p-Chlor- und p-Nitromalachitgrün, während das o-Methylmalachitgrün<sup>1)</sup> stark blaustichig ist. Noch blauer wird der Farbton durch ein zweites o-ständiges Methyl im gleichen Kern<sup>2)</sup>. Anders liegen die Verhältnisse beim Eintritt der Methylgruppen in die amidierten Kerne. Dort findet nicht eine Verschiebung gegen Blau statt, sondern im entgegengesetzten Sinn. So zeigt Malachitgrün mit je einer o-ständigen Methylgruppe in den amidierten Kernen eine grüne Nuance<sup>3)</sup>. Im Krystallviolett bedingen zwei o-ständige Methylgruppen in zwei verschiedenen Kernen ein Blau<sup>4)</sup>. Der Eintritt einer dritten Gruppe im dritten Kern verändert den Farbton nur unbedeutend<sup>5)</sup>. Finden sich aber in jedem Kern je zwei Methylgruppen, insgesamt also sechs Gruppen in o-Stellung, so schlägt die Farbe in ein Grün um<sup>6)</sup>. Das einem sauren Substituenten so ähnliche Verhalten des Methyls mag eine Parallele darin finden, dass die Dissoziationskonstante der o-Toluylsäure gut doppelt so gross ist, als diejenige der Benzoesäure und der beiden anderen Toluylsäuren. Das Methyl wirkt also auch hier azidifizierend<sup>7)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit interessieren uns vor allem Triphenylmethanfarbstoffe, die in o-Stellung zum Methankohlenstoffatom eine bis drei Methylgruppen enthalten. Hergestellt werden solche Körper dadurch, dass Toluol und seine Homologen oder meta-Toluidin und seine Derivate als Komponenten zur Kondensation kommen. — In den letzten Jahren sind einige Produkte im Handel erschienen, die aus meta-Toluidin gewonnen werden. Es betrifft dies z. B. das Brillantbenzoviolett 2RL<sup>8)</sup>, ein Disazofarbstoff aus H-Säure, meta-Toluidin und Phenyl-I-Säure, ferner das Benzolichtviolett R(?)<sup>9)</sup>, ein Trisazofarbstoff aus Freundschers Säure,  $\alpha$ -Naphthylamin, meta-Toluidin und I-Säure, das Benzolichtgelb RL<sup>10)</sup>, ein Harnstoffderivat aus 2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure, meta-Toluidin und Phosgen, und schliesslich das unserer Arbeit viel näher stehende Säure-Reinblau R<sup>11)</sup>, das seine Reinheit der o-ständigen Methylgruppe verdankt:

<sup>1)</sup> E. Noelting, l. c., 2043.

<sup>2)</sup> P. Gerlinger, l. c., S. 42.

<sup>3)</sup> E. Noelting, B. 24,557 (1891); O. Fischer, B. 13,807 (1880).

<sup>4)</sup> E. Noelting, l. c., 561.

<sup>5)</sup> E. Noelting, l. c., 562.

<sup>6)</sup> E. Noelting, l. c., 563.

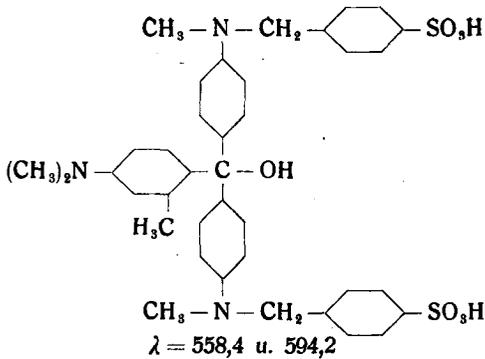
<sup>7)</sup> Vgl. Meyer und Jacobson, Lehrb. d. Org. Ch. II, 1,568.

<sup>8)</sup> D. R. P. 198102, Bsp. 11, Frdl. 9,384.

<sup>9)</sup> Vgl. H. E. Fierz, Org. künstl. Farbstoffe (1926), S. 159.

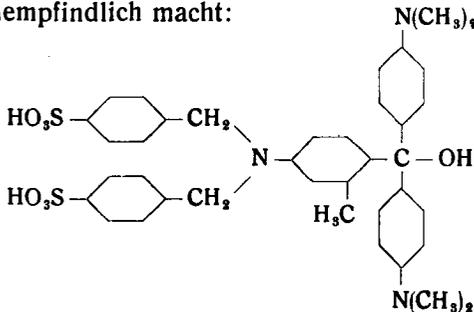
<sup>10)</sup> Vgl. W. A. Gallup, Diss. E, T. H. 1925.

<sup>11)</sup> D. R. P. 62339, Frdl. 3,117.



Da in der Literatur die verschieden alkylierten meta-Toluidine wenig, deren Herstellung und charakteristische Eigenschaften zum Teil gar nicht beschrieben sind, haben wir uns zur Aufgabe gemacht, diese Lücke auszufüllen. Wir gehen aus von einem technischen meta-Nitrotoluol und reinigen und verarbeiten dieses auf meta-Toluidin. Daraus werden gewonnen Monomethyl-, Dimethyl-, Monoäthyl-, Diäthyl-, Methylbenzyl-, Äthylbenzyl-m-toluidin, die Monosulfosäuren der beiden letzten, p-Dimethylamino-o-toluylaldehyd und verschiedene Triphenylmethanfarbstoffe kombiniert.

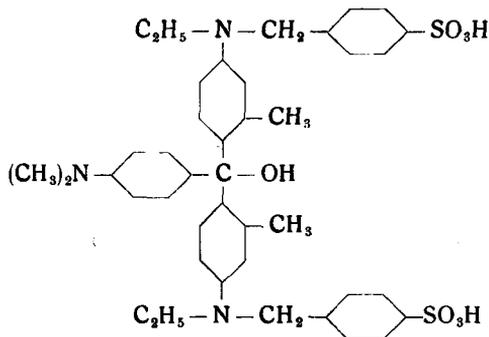
Meta-Toluidinderivate sind als Komponenten zum Aufbau blauer Triphenylmethanfarbstoffe in der Literatur wenig erwähnt. Das D. R. P. 115653<sup>1)</sup> beschreibt einen blauvioletten Wollfarbstoff aus Dibenzyl-m-toluidindisulfosäure und Tetramethyl- (bezw. äthyl-) diaminobenzhydrol. Die dazu nötige Dibenzyl-m-toluidindisulfosäure wird analog der Dibenzylanilindisulfosäure hergestellt. Der Farbstoff enthält eine o-ständige Methylgruppe, die ihn gegen Soda und Ammoniak unempfindlich macht:



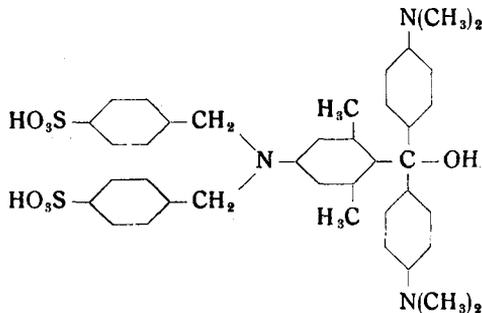
Nach dem D. R. P. 125134<sup>2)</sup> entsteht ein blauer Wollfarbstoff durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd und Äthylbenzyl-m-toluidinsulfosäure. Hier befinden sich zwei Methylgruppen in o-Stellung, wodurch der Farbstoff die bedeutend bessere Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien erlangt:

<sup>1)</sup> Frdl. 6,256.

<sup>2)</sup> Frdl. 6,258.



Es ist belanglos, ob die beiden o-ständigen Methylgruppen sich in dem gleichen oder in zwei verschiedenen Benzolkernen befinden. Dementsprechend besitzt der im D. R. P. 125580<sup>1)</sup> beschriebene Farbstoff aus Dibenzyl-m-xylylidindisulfosäure und Tetramethyldiaminobenzhydrol dieselben Eigenschaften:



Wir sehen, dass eine Methylgruppe in o-Stellung die Farbe zu einem gewissen Teil nach Blau hin verschiebt und gleichzeitig der Verbindung eine mässige Alkaliechtheit verleiht, d. h. Widerstandsfähigkeit gegen Soda und Ammoniak. Zwei o-ständige Methylgruppen lassen die Farbe nach Blau umschlagen und machen den Farbstoff vollkommen alkaliecht, auch gegenüber Lauge. Zwei o-ständige Methylgruppen verhalten sich also wie eine Sulfogruppe in o-Stellung. Die Nuance bleibt dabei ziemlich gleich, ob sich nun eine Sulfogruppe oder zwei Methylgruppen in dem Molekül befinden. Dies geht aus dem Vergleich des Echtsäureviolett 10B<sup>2)</sup> mit einem der von uns hergestellten Farbstoffe<sup>3)</sup> hervor. Neben der vollkommenen Alkaliechtheit zeichnen sich diese Farbstoffe durch ihren prächtigen, rein blauen Ton aus.

<sup>1)</sup> Frdl. 6,257.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Arbeit auf den vorherstehenden Seiten.

<sup>3)</sup> Vgl. diese Arbeit unter III., B., 9. Spektroskopische Untersuchungen.

## II. Theoretischer Teil.

### A. Ausgangskörper.

#### 1. Nitrierung des Toluols.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Toluol führt zunächst zu ortho- und para-Nitrotoluol neben geringen Mengen von meta-Nitrotoluol, dann zu 2,4- und wenig 2,6-Dinitrotoluol und schliesslich bei weiterer energischer Nitrierung zu 2,4,6-Trinitrotoluol. Die ersten Angaben über die Herstellung des Nitrotoluols finden sich bei Deville<sup>1)</sup>, Rosenstiehl<sup>2)</sup>, Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup>. Sie und vor allem Monnet, Reverdin, Noelting<sup>4)</sup>, wie auch Noelting und Witt<sup>5)</sup> beobachten, dass unter den verschiedensten Bedingungen neben wechselnden Mengen von o- und p-Nitrotoluol immer etwas m-Nitrotoluol entsteht. Je nachdem, ob man nur Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure (sog. Nitriersäure) verwendet, ändert sich das Verhältnis der von der Theorie geforderten drei Isomeren. Über den Einfluss der Temperatur, bei der nitriert wird, auf die Zusammensetzung des Nitrierungsgemisches, allerdings unter ausschliesslicher Verwendung einer Salpetersäure der Dichte 1,475, gibt Holleman<sup>6)</sup> nähere Daten an. Danach fällt bei Nitrierungstemperaturen von  $-30^{\circ}$  bis  $+60^{\circ}$  der Gehalt an p-Nitrotoluol von 41,7% auf 38,5%, während die Menge o-Nitrotoluol von 55,6% auf 57,5% ansteigt; das gleiche gilt für die m-Verbindung, deren Menge sich von 2,7% auf 4% erhöht. Die Nitriertemperatur hat also auf die Zusammensetzung des Gemisches der drei Nitrotoluole

<sup>1)</sup> A. Deville, A. 44,306 (1842).

<sup>2)</sup> A. Rosenstiehl, Z. 1869,190; A. ch. (4), 27,433.

<sup>3)</sup> F. Beilstein, A. Kuhlberg, A. 155,4 (1870).

<sup>4)</sup> P. Monnet, F. Reverdin, E. Noelting, B. 12,443 (1879).

<sup>5)</sup> E. Noelting, O. N. Witt, B. 18,1337 (1885).

<sup>6)</sup> F. A. Holleman, Van Den Arend, R. 28,416 (1909).

keinen grossen Einfluss. Nach Noelting und Forel<sup>1)</sup> liefert Toluol mit Salpetersäure allein vorwiegend p-Nitrotoluol (etwa 66%), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich o-Nitrotoluol (auch etwa 60 bis 66%). Rosenstiehl<sup>2)</sup> erreicht ein Maximum der Nitrierung bei Verwendung einer Säure von der Dichte 1,5. Unter der Einwirkung von 5 Teilen solcher Säure bilden sich bei 40° 64,8% p-Nitrotoluol, während ein Teil derselben Säure bei 40° zu 43,5% und bei 10° nur noch zu 33,3% der p-Verbindung führt. Pictet<sup>3)</sup> untersucht den Einfluss sehr niedriger Temperaturen auf den Verlauf der Nitrierung und findet, dass bei -50° bis -55° 85% o- und 15% p-Nitrotoluol entstehen. Einen praktischen Wert vermögen diese Versuche jedoch nicht zu zeitigen, da die Mehrausbeute die Kosten der Aufrechterhaltung so tiefer Temperaturen nicht deckt. Das Verhältnis der Isomeren bei der Nitrierung durch die Gegenwart von Katalysatoren zu beeinflussen, hat sich besonders Holdermann<sup>4)</sup> zur Aufgabe gestellt in einer Arbeit über den katalytischen Einfluss von Metallen bezw. Metallsalzen auf die prozentuale Zusammensetzung des Nitrierungsgemisches. Zur Verwendung gelangen ausser Quecksilber vor allem Kupfer, Kobalt und Nickel wegen ihrer Fähigkeit, sich mit Stickstoffdioxid zu verbinden und so eventuell als Überträger zu wirken. Der Gehalt des Nitrierungsproduktes an o-Verbindung schwankt jedoch sehr wenig, nur von 57,1 (reduziertes Nickel) bis 60,8% (Mercurisulfat), sodass daraus kein praktischer Erfolg ausgewertet werden kann. Friswell<sup>5)</sup> gelingt es auch bei der Nitrierung von Toluol trotz vielfacher Variierung der Bedingungen nicht, eine erhöhte Ausbeute an p-Nitrotoluol zu erzielen. Es bilden sich regelmässig 60 bis 65% o- und 40 bis 35% p-Nitroverbindung. Neuere Verfahren empfehlen zur Nitrierung aromatischer Verbindungen Stickstoffoxyde und umgehen damit die umständliche und kostspielige Herstellung der bei dem üblichen Nitrierverfahren benutzten Salpetersäure. Unter diesen soll vor allem das D. R. P. 207170<sup>6)</sup> hervorgehoben werden. Danach werden nitrose Gase an ein schwach basisches Oxyd, z. B. Zinkoxyd, gebunden. Das so gebildete Nitrat erleidet durch Erhitzung auf höhere Temperatur (300° und höher) eine Zersetzung unter Entwicklung von Stickstoff-

<sup>1)</sup> E. Noelting, S. Forel, B. 18,2672 (1885).

<sup>2)</sup> A. Rosenstiehl, A. ch. (4) 27,459.

<sup>3)</sup> R. Pictet, C. r. 116,815 (1868); Welter, Z. ang. 8,219 (1895).

<sup>4)</sup> K. Holdermann, B. 39,1256 (1906).

<sup>5)</sup> R. J. Friswell, C. 1908, 2092.

<sup>6)</sup> Frdl. 9,107.

dioxyd. Dieses kommt mit den zu nitrierenden Kohlenwasserstoffdämpfen im Gasgemisch zur Reaktion. Die Nitrierung von Toluol liefert so neben 89% o-Nitrotoluol 11% der m-Verbindung, ein Verhältnis, das sonst noch nirgends aufgetreten ist und hier im Zusammenhang eine gewisse Beachtung verdient. Nach dem D.R.P. 310772<sup>1)</sup> kann zur Nitrierung auch ein Gemisch dienen, das durch Absorption möglichst vollkommen oxydierter nitroser Gase in konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird. Es bildet sich so eine Mischung von Salpetersäure, Nitrosylschwefelsäure und Schwefelsäure. Das Verfahren zeichnet sich durch seine Einfachheit aus, indem neben der leicht und vollständig verlaufenden Absorption von Stickstoffdioxyd in Schwefelsäure die Konzentration der Abfallschwefelsäure die einzige Aufgabe bildet. — Durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in rauchende Salpetersäure (D. 1,502) lässt sich eine 40 bis 50%ige Nitrosulfonsäure gewinnen. Wegen der guten dehydratisierenden Wirkung eignet sich eine solche Säure bei einer Temperatur von 30° als besonders wirksames Nitrierungsmittel<sup>2)</sup>, deren Eigenschaften denen der Salpeterschwefelsäure vorzuziehen sind. — Leicht und glatt lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe nach dem F. P. 619224<sup>3)</sup> nitrieren in Gegenwart überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure durch Einwirkung von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Im grossen Masstab verwendet man im allgemeinen zur Mononitrierung auf einen Teil Toluol etwa 2,3 Teile einer Mischsäure, die 55% Schwefelsäure, 25% Salpetersäure und 20% Wasser enthält. Die Temperatur, die auf den Verlauf der Umsetzung einen geringen Einfluss ausübt, wird auf etwa 30° gehalten. Das Verhältnis der Reaktionsbestandteile ist dabei so gewählt, dass die vorhandene Salpetersäure fast völlig ausgenützt wird. Der Prozess verläuft glatt, und die Umsetzung ist eine nahezu theoretische. Auf diese Weise bilden sich etwa 62% o- neben 33,5% p- und 4,5% m-Verbindung. Die Zusammensetzung des Nitrierungsgemisches kann mit Hilfe der thermischen Analyse ermittelt werden<sup>4)</sup>. Die Aufarbeitung des technischen Nitrotoluols geschieht durch fraktionierte Destillation im Vakuum<sup>5)</sup>. Andere Verfahren zur Gewinnung von p-Nitrotoluol neben o-Nitrotoluol, wie sie in früheren Patenten empfohlen werden, sind veraltet: Die Überführung der

<sup>1)</sup> Frdl. 13,1104.

<sup>2)</sup> Phuldeo Sahay Varma, Dattatrey Anant Kulkarni, Journ. Americ. chem. Soc. 47,143 (1925).

<sup>3)</sup> C. 1927, II 2352.

<sup>4)</sup> W. Gibson, R. Duckham, R. Fairbairn, Soc. 121,270 ff. (1922).

<sup>5)</sup> G. A. Schoen, Ch. Ztg. 21,791 (1897).

o-Verbindung in die Sulfosäure nach der Patentanmeldung L. 5842 <sup>1)</sup>, die Reduktion der p-Verbindung durch Erhitzen mit arseniksauren Salzen oder mit den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalien und alkalischen Erden nach den D. R. P. 78002 <sup>2)</sup> und 92991 <sup>3)</sup>, die Reinigung des o-Nitrotoluols nach dem D. R. P. 158219 <sup>4)</sup> durch teilweise Krystallisation des technischen o-Nitrotoluols bei einer zwischen  $-4^{\circ}$  und  $-10^{\circ}$  liegenden Temperatur und Abtrennung der ausgeschiedenen Krystalle, die aus reinem o-Nitrotoluol bestehen.

Bei der fraktionierten Destillation des technischen Nitrotoluols gehen in einem Vakuum von 12 mm Hg zwischen  $96$  und  $97^{\circ}$  die Anteile an reiner o-Verbindung über. Daraufhin folgt bis  $107^{\circ}$  eine Mittelfraktion, die aus dem Gemisch aller drei Isomeren besteht. In der Destillationsblase verbleibt schliesslich die reine p-Verbindung, die darin gelassen oder auch noch destilliert werden kann. Zur Reindarstellung des m-Nitrotoluols werden im Grossen Mittelfractionen von verschiedenen Destillationen zusammengebracht und daraus nochmals durch Destillation etwas o-Nitrotoluol gewonnen. Schliesslich liegt ein flüssiges Produkt vor, das 75 bis 80 % der m-Verbindung enthält. Daraus lässt sich durch Ausfrieren und Zentrifugieren die reine m-Verbindung in fester krystallisierter Form erhalten; die o- und p-Verbindung bilden ein eutektisches Gemisch, während die m-Verbindung, die im Überschuss vorhanden ist, daraus ausgeschieden werden kann, sobald Temperaturen unterhalb deren Schmelzpunkt ( $16,2^{\circ}$ ) erreicht werden.

Genauere Angaben über die Trennung der drei isomeren Nitrotoluole finden sich in der Literatur nirgends. Die einzige Stelle, die den wahren Sachverhalt wenigstens vermuten lässt, erscheint im D. R. P. 97013 <sup>5)</sup> der chemischen Fabrik Griesheim, einem Verfahren zur technischen Herstellung von reinem o-Nitrochlorbenzol unter gleichzeitiger Gewinnung von reinem p-Nitrochlorbenzol. Danach wird das bei der Fabrikation von p-Nitrochlorbenzol zurückbleibende Gemisch von o- und p-Nitrochlorbenzol einer fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum unterworfen, wodurch das p-Nitrochlorbenzol sich in den ersten, das o-Nitrochlorbenzol in den letzten Fraktionen anreichert; aus diesen werden die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation abgeschieden und durch Absaugen oder Zentrifugieren von

<sup>1)</sup> Frdl. 2,8.

<sup>2)</sup> Frdl. 4,32.

<sup>3)</sup> Frdl. 4,32.

<sup>4)</sup> Frdl. 8,87.

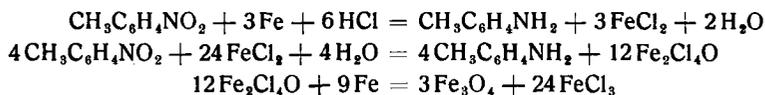
<sup>5)</sup> Frdl. 5,48.

der öligen Mutterlauge isoliert, die ebenso wie die zuerst erhaltenen Mittelfractionen durch erneute fraktionierte Destillation und Krystallisation weiter getrennt wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass es die Verhältnisse nicht gestatten, im Kleinen ein an der m-Verbindung angereichertes Produkt zu erhalten. Wir bedürfen einer derartig fabrikmässig hergestellten Verbindung und können diese im Kleinen durch Destillation, Ausfrieren und Zentrifugieren in der vorher beschriebenen Weise in reines m-Nitrotoluol überführen.

## 2. Reduktion des meta-Nitrotoluols.

Die Reduktion des m-Nitrotoluols zu m-Toluidin erfolgt technisch mittels Eisen und Salzsäure. Der Reaktionsmechanismus, über den noch keine Einstimmigkeit herrscht, kann etwa durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht werden:



Reduziert wird in der Wärme mit Gusseisenspänen, und es bedarf etwa eines Vierzigstels der nach der ersten Gleichung berechneten Menge Salzsäure. Diese wird in so kleinem Zusatz bemessen, da das durch das metallische Eisen während der Reaktion immer wieder regenerierte Eisenchlorür oder Eisenoxychlorür ebenfalls reduzierend wirkt. Im Grossen wird gewöhnlich aus der erforderlichen Menge Salzsäure, dem Wasser und einem Teil des Eisens eine Eisenchlorürlösung hergestellt und in diese nach und nach der Nitrokörper und die Hauptmenge des Eisens eingebracht. Der bei der Bildung der Eisenchlorürlösung frei werdende Wasserstoff kann so verwendet werden, dass sofort bei dessen Entstehung das Einfließen des Nitrokörpers beginnt. Nach Beendigung der Reduktion wird die gebildete Base durch Dampf abgetrieben und schliesslich zur endgültigen Reinigung im Vakuum destilliert.

Von anderen Herstellungsmethoden sind diejenigen zu erwähnen, die die Reduktion auf elektrolytischem Weg bewerkstelligen. Sie sind niedergelegt in den D. R. P. 116942, 117007, 127815, 130742, 131404<sup>1)</sup>, jedoch neben der Eisenreduktionsmethode nie aufgekommen. Nach dem D. R. P. 449405<sup>2)</sup> lassen sich aromatische Nitroverbindungen in einfacher und technisch

<sup>1)</sup> Frdl. 6, 66, 69, 73, 71, 73.

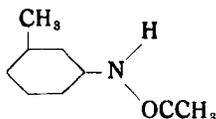
<sup>2)</sup> Frdl. 15,220.

vorteilhafter Weise in die entsprechenden Amine überführen durch Behandeln mit Schwefelammonium oder Gemischen, die solches enthalten, im Beisein von Wasser. Es ist auch möglich, die quantitative Reduktion mit Eisen und einer wässrigen Lösung von Kochsalz oder besser Ferrichlorid anzustellen<sup>1)</sup>. Ebenfalls kann Eisen in Gegenwart einer konzentrierten Magnesiumchloridlösung auf die Lösung einer Nitroverbindung in Wasser oder Aceton reduzierend einwirken<sup>2)</sup>. Die Basen werden zum Teil in guter Ausbeute gewonnen.

Die Reduktion des Nitrobenzols und Nitrotoluols mit Wasserstoff in Anwesenheit von Katalysatoren auszuführen, ist bis heute der Gegenstand intensiver Forschung. Es ist nicht undenkbar, dass das jetzt übliche Eisenreduktionsverfahren in der Technik einmal durch einen katalytischen Prozess verdrängt wird. Die ersten Versuche hierüber finden sich im D. R. P. 139457 von Senderens, De Sériège<sup>3)</sup> niedergeschrieben. Als Reduktionsmittel dient dort Wassergas unter Verwendung von Nickel bei 3—400°. Daneben sind in neueren Patenten eine Reihe anderer Katalysatoren vorgeschlagen.

Um einen Beweis für die Reinheit des nach der Eisenreduktionsmethode gewonnenen m-Toluidins zu erbringen, wird die Base mit Essigsäureanhydrid und p-Toluolsulfochlorid zur Reaktion gebracht und als Acetylverbindung und Sulfamid charakterisiert.

Zur Herstellung der Acetylverbindung



suspendiert man das salzsaure Salz der Base in Benzol<sup>4)</sup>, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Essigsäureanhydrid hinzu und erhitzt so lange am Rückflusskühler zum Sieden, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Schliesslich liegt eine Lösung des Acetylderivates in Benzol vor. Durch Einengen oder Verdampfen des Lösungsmittels kommt der gesuchte Körper zum Auskrystallisieren. Ist die Verbindung in Benzol schwer löslich, so scheidet sie sich ohne weiteres daraus aus. Anstatt das salzsaure

<sup>1)</sup> A. Bretnütz, A. Pensa, C. 1927, II 243; R. E. Lyons, L. T. Smith, B. 60,173 (1927).

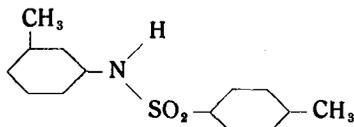
<sup>2)</sup> S. Wicz, C. 1928, II 441.

<sup>3)</sup> Frdl. 7,55.

<sup>4)</sup> H. Franzen, B. 42,2465 (1909).

Salz der Base in Benzol zu suspendieren, ist es auch möglich, die freie Base in einem trockenen indifferenten Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol zu lösen und mit Essigsäureanhydrid reagieren zu lassen<sup>1)</sup>. Die Säureanhydride wirken in solcher Verdünnung äusserst energisch und rasch ein, derart, dass sich nach kurzem Erhitzen die Acylierung meist in quantitativem Sinn vollzogen hat. In der Regel fällt die Acetylverbindung sofort aus, da deren Löslichkeit geringer ist als die des Ausgangsproduktes, oder sie kann leicht durch Konzentration der Lösung erhalten werden. Ebenso gelingt die Reaktion, wenn die freie Base nur mit Essigsäureanhydrid in 20%igem Überschuss versetzt wird. In diesem Fall übernimmt ein Teil des Anhydrids die Rolle des Verdünnungsmittels. Sobald die Wärmeentwicklung nachgelassen hat, bringt man den gesuchten Körper durch Eingiessen in Wasser zur Abscheidung.

Das Sulfamid



lässt sich am besten herstellen durch Einwirkung von etwas unterschüssigem p-Toluolsulfochlorid auf m-Toluidin in Gegenwart von Sodalösung bei Wasserbadtemperatur. Das Reaktionsprodukt kristallisiert beim Erkalten aus und wird mit Säure zur Entfernung von unumgesetztem m-Toluidin gewaschen.

### 3. Alkylierung des meta-Toluidins.

Das Alkylieren, d. h. die Einführung eines Alkyls in eine organische oder selten in eine anorganische Verbindung, kann in zweifacher Weise geschehen: erstens durch Ersetzen eines Wasserstoffatoms durch einen Alkylrest, zweitens durch Anlagerung eines Alkylhaloides an eine organische Substanz. Ist auch die Zahl der möglichen Alkyle beliebig gross, so kommen für technische Zwecke doch nur Methyl, Aethyl, Allyl und Benzyl in Betracht.

Als Alkylierungsmittel finden in erster Linie die Alkohole Verwendung, Methyl- und Aethylalkohol, dann Halogenalkyle (Methyl- und Aethylchlorid, seltener -bromid und -jodid, Allyl-bromid), alkylschwefelsaure Salze, Schwefelsäurealkylester, Arylsulfosäurealkylester.

<sup>1)</sup> A. Kaufmann, B. 42,3480 (1909).

Zur Alkylierung aromatischer Basen dienen vor allem die Alkohole, zur Methylierung der Methylalkohol, zur Aethylierung der Aethylalkohol. Daneben ist der Gebrauch der Alkylhaloide bedeutend. Zum Zweck der Aethylierung wird vielfach Aethylchlorid wegen der grösseren Reaktionsfähigkeit dem Aethylalkohol vorgezogen. Die Benzylisierung geschieht ausschliesslich mit Benzylchlorid. Weiter finden Dialkylsulfate eine ausgedehnte Anwendung. Die wichtigste Rolle spielt hier das Dimethylsulfat, das an manchen Orten durch kein anderes Methylierungsmittel ersetzt werden kann. Von den Arylschwefelsäureestern sind der Methyl- und Aethylester der p-Toluolsulfosäure am meisten gebräuchlich und werden in der Technik häufig an Stelle der Dialkylsulfate verwendet. In gewissen Fällen ist es auch möglich, mit Formaldehyd zu methylieren. Jedoch betrifft dies vor allem die Basen der Fettreihe.

*a) Mit Alkohol.*

Die Alkylierung eines aromatischen Amins mittels Alkohol unter Mitwirkung von Schwefelsäure



besteht nicht in einer einfachen Wasserentziehung, sondern in der Zwischenbildung von Alkylschwefelsäure. Es genügt deshalb eine weit geringere als die berechnete Menge Säure zur Durchführung des Prozesses. Es ist auch möglich, die Verwendung der freien Säure zu umgehen und die Bromhydrate des Anilins bzw. seiner Homologen oder Substitutionsprodukte mit Alkohol reagieren zu lassen. Leichter als die Bromhydrate setzen sich die Jodhydrate um, schwerer die Chloride und Sulfate. Technisch kommen vor allem die Chlorhydrate zur Verwendung, seltener die Bromhydrate. Für die Herstellung tertiärer Basen werden die Alkohole zweckmässig in etwas grösserer als der berechneten Menge angesetzt<sup>1)</sup>.

*aa) Methylalkohol.*

Die Methylierung mit Methylalkohol wird in einem Autoklav mit gusseisernem Einsatz ausgeführt durch 6-stündiges Erhitzen auf 215° in Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure. Der Druck steigt dabei auf etwa 30 Atmosphären. Die Base muss sehr rein sein und darf nicht mehr als 0,5% Wasser enthalten. Wichtig ist es, acetonfreien Methylalkohol zu verwenden; denn

<sup>1)</sup> D. R. P. 21241, Frdl. 1,21.

Aceton bewirkt einerseits während des Versuches die Steigerung des Druckes ins Ungemessene und andererseits eine Verminderung der Ausbeute an Dialkylverbindung<sup>1)</sup>. Kleine Änderungen der Versuchsbedingungen, die in Schwankungen der Temperatur und des Druckes bestehen, beeinflussen den Verlauf der Reaktion wesentlich. Je milder die Bedingungen sind, um so mehr sekundäre und primäre Basen bleiben im Gemisch. Bei sehr günstigen Verhältnissen, d. h. bei Erhitzen bis gegen 235°, ist es möglich, die Reaktion so weit zu treiben, dass fast ausschliesslich tertiäre Base entsteht und die Anwesenheit von sekundärer Base auf ein Minimum beschränkt bleibt.

#### bb) Aethylalkohol.

Während die Herstellung einer reinen Dimethylbase durch Erhitzen der salzsauren oder schwefelsäuren primären Base mit Methylalkohol keine erhebliche Schwierigkeiten bietet, gelingt es nur sehr schwer, mittels Aethylalkohol eine an Monoaethylbase freie Diaethylbase herzustellen. Selbst bei Verwendung von Chloraethyl ist es nötig, das Aethylieren zu wiederholen. Mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols nimmt eben die Schwierigkeit der vollständigen Alkylierung primärer Basen zu. In diesem Fall führt die Aethylierung der betreffenden Bromhydrate mit Aethylalkohol durch 8-stündiges Erhitzen auf etwa 150° zum Ziel. Ebenso bewirkt Bromäthyl an Stelle von Chloraethyl eine weit bessere Umsetzung und erlaubt gleichzeitig ein Arbeiten bei niedrigerer Temperatur, bei 120—140°. Für die Herstellung von sekundärer Base wird aber zweckmässig immer mit Alkohol und Salzsäure aethyliert. Die Verwendung von Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure ist nicht möglich, da jene den Aethylalkohol zu Aethylen, Wasser und Kohle zersetzt. Die Anwesenheit von Salzsäure verlangt, dass die Reaktion in einem emaillierten Autoklav ausgeführt wird. Durch Steigerung der Temperatur auf 180—200° gelingt es auch mit Aethylalkohol und Salzsäure, nach 8-stündigem Erhitzen eine Umsetzung zu erhalten, die eine ordentliche Ausbeute an tertiärer Base liefert, eine Arbeitsweise, die sich für das Laboratorium eignet. Der Druck steigt dabei auf 30—50 Atmosphären.

Des Interesses halber mögen noch einige katalytische Verfahren erwähnt sein. — A. Knoevenagel<sup>2)</sup> nützt die katalytische Wirkung des Jods auf die Alkylierung aus und kondensiert in

<sup>1)</sup> G. Krämer, M. Grodzky, B. 13,1006 (1880).

<sup>2)</sup> A. Knoevenagel, J. pr. Ch. (2) 89, 30 (1914).

Gegenwart von 1% desselben Anilin mit Alkohol. Die Ausbeuten sind zufriedenstellend. Die Umsetzung erfolgt in Druckgefäßen während 7 bis 10 Stunden bei durchschnittlich 220°. Es bilden sich jedoch so, selbst wenn der Alkohol im Überschuss vorhanden ist, neben Dialkyl- immer etwas Monoalkylverbindungen und umgekehrt bei Anwendung molekularer Mengen Alkohol und Amin neben Monoalkyl- immer etwas Dialkylverbindungen. — Die wasserabspaltende Wirkung geringer Mengen Jod ist Gegenstand des D. R. P. 250236<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Amino- oder Iminverbindungen auf sauerstoffhaltige Körper wie Alkohole und Ketone. Danach werden Anilin (93 Teile) und Methyl- oder Aethylalkohol (96 Teile) unter Zusatz von wenig Jod (1 Teil) als Katalysator 7 bis 10 Stunden unter Druck auf etwa 230° erhitzt. Die Dialkylverbindungen bilden sich so in quantitativer Menge. Kommt nur  $\frac{1}{4}$  der angegebenen Alkoholmenge unter denselben Bedingungen zur Verwendung, so entstehen vornehmlich Monoalkylverbindungen.

Natriumbromid, Kaliumjodid, Cuprichlorid und Calciumchlorid<sup>2)</sup> vermögen in geringer Menge auch auf die Aethylierung von Anilinchlorhydrat mit Aethylalkohol im Autoklav günstig einzuwirken und durch ihre Gegenwart die Ausbeute an tertiärer Base zu erhöhen. Ebenso verläuft unter deren Einfluss die entsprechende Reaktion der Toluidine leichter<sup>3)</sup>; die Bildung der entsprechenden tertiären Basen wird beschleunigt.

Leitet man ein dampfförmiges Gemenge von Anilin und überschüssigem Methylalkohol bei 400—430° über Aluminiumoxyd<sup>4)</sup>, so erhält man ein Gemisch von Mono- und Dimethylanilin. Die Wiederholung des Versuches führt zur quantitativen Bildung der tertiären Base. Gegenüber der sonst üblichen Herstellungsweise im Autoklav hat diese Methode den Vorteil, dass sie keine Säure, keinen Dampf zum Abblasen und vor allem keine Druckgefäße benötigt, die stets dem Angriff der Säuren ausgesetzt sind. Zudem ist die Trockenheit des Anilins nicht unbedingt erforderlich, und der Methylalkohol kann auch gewisse Anteile an Aceton enthalten. Ganz analog verläuft bei 350—400° die Methylierung der Toluidine<sup>5)</sup>. Etwas weniger gut geht nach demselben Verfahren mit Aethyl-

<sup>1)</sup> Frdl. 11,156.

<sup>2)</sup> T. B. Johnson, A. J. Hill, I. I. Donleavy, C. 1920, III 915.

<sup>3)</sup> A. J. Hill, I. I. Donleavy, C. 1922, I 18.

<sup>4)</sup> A. Mailhe, F. de Godon, C. r. 166,467 (1918).

<sup>5)</sup> A. Mailhe, F. de Godon, C. r. 166,564 (1918).

alkohol bei 350—380° die Aethylierung des Anilins, die Toluidine setzen sich dagegen ohne weiteres um<sup>1)</sup>.

Die Hydrierung des Benzal-m-toluidins in Gegenwart von Nickel als Katalysator liefert bei 220° keine gute Ausbeute an der entsprechenden Benzylverbindung<sup>2)</sup>. Es entstehen als Nebenprodukte Verbindungen, die von einer Spaltung der Benzylidenverbindung an der Stelle der Doppelbindung und einer Hydrierung der Spaltstücke herrühren. Die Zersetzung lässt sich vermeiden, wenn in die flüssigen Basen bei 170° Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unter Schütteln eingeleitet wird<sup>3)</sup>. Die so gewonnenen sekundären gemischten Basen können nicht im Gasgemisch mit Methyl- oder Aethylalkohol über Aluminiumoxyd bei 380—400° zu tertiären alkyliert werden. Die Reaktion führt zu einer Aufspaltung an der Stelle der Doppelbindung. Die beiden Spaltstücke, die einerseits in Benzyl- und andererseits im Iminrest bestehen, erfahren eine Hydrierung, wahrscheinlich durch Wasserstoff, der von einer Zersetzung z. B. des Methylalkohols herrührt:



Es bilden sich so Toluol und primäre Base. Diese unterliegt nun im weiteren der Einwirkung des Alkohols und liefert Mono- und Dialkylverbindung der aromatischen Base.

### cc) Isolierung der Basen.

Zur Untersuchung eines Basengemisches dient vor allem die Essigsäureanhydridprobe. Reine tertiäre Base gibt mit Essigsäureanhydrid eine geringe Temperaturerniedrigung, während die Gegenwart von sekundärer und primärer Base eine erhebliche Temperatursteigerung bewirkt. Enthält das Gemisch keine primäre und nur wenig sekundäre Base, so eignet sich die Methode sogar zur quantitativen Bestimmung. Noelting und Boasson<sup>4)</sup> benützen das verschiedene Verhalten der Basen gegenüber salpetriger Säure, um die Monoalkyl- neben der Dialkylverbindung zu ermitteln. Zu diesem Zweck wird das Gemisch in Salzsäure gelöst und mit Nitritlösung versetzt. Dabei gehen das primäre Amin in eine Diazoverbindung, das tertiäre in eine salzsaure Nitrosoverbindung über und bleiben beide als solche in Lösung, das sekundäre dagegen bildet ein Nitrosamin und scheidet sich als Öl ab, das mit

<sup>1)</sup> A. Mailhe, F. de Godon, C. r. 172,1417 (1924).

<sup>2)</sup> A. Mailhe, Bull. (4) 25,321 (1919).

<sup>3)</sup> A. Mailhe, C. r. 172,280 (1924).

<sup>4)</sup> E. Noelting, I. Boasson, B. 10,795 (1877); E. Fischer, B. 8,1641 (1875); A. 190,151 (1877).

Äther ausgezogen werden kann. — Reverdin und De La Harpe<sup>1)</sup> geben eine Methode an, nach der sich die niedriger alkylierten Verbindungen in der Dialkylverbindung quantitativ bestimmen lassen. Danach wird die primäre Base diazotiert und mit einer R-salzlösung von bekanntem Gehalt titriert. Eine weitere Probe des Gemisches wird mit einem bekannten Gewicht Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht, nach Zersetzen des unverbrauchten Anhydrids durch Wasser, der Überschuss mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert und die verbrauchte Menge Essigsäureanhydrid daraus berechnet. E. Fischer<sup>2)</sup> isoliert die tertiäre Base durch Versetzen mit Ferrocyankalium und bildet damit ein saures ferrocyanwasserstoffsaures Salz. Die saure Lösung eines Anilinsalzes liefert mit Ferrocyankalium nur in starker Konzentration und bei einem bedeutenden Überschuss von freier Säure allmählich die Ausscheidung des Anilinferrocyanids, das in heissem Wasser leicht löslich ist und nur aus der konzentrierten Lösung beim Erkalten auskristallisiert. Das Dimethyl- und Diaethylanilin, also die tertiären Basen sowie die Ammoniumbasen fallen dagegen auch in sehr verdünnter wässriger Lösung als Ferrocyanid aus. Das Verhalten der entsprechenden Verbindung der sekundären Base liegt in bezug auf die Löslichkeit zwischen den beiden anderen. Durch Alkalien werden die in Wasser suspendierten Salze wieder zersetzt und die freien Basen abgeschieden. Diese Eigenschaften finden sich in mehr oder weniger starkem Grad bei allen einfacheren primären, sekundären und tertiären aromatischen Basen und können in gewissen Fällen mit Vorteil zur Trennung eines Gemisches dienen, vor allem zur Entfernung der primären Basen. Wurster und Roser<sup>3)</sup> zeigen, dass auch Ferricyankalium die Basen in saurer Lösung fällt unter Abscheidung der ferricyanwasserstoffsauren Salze. Im allgemeinen sind diese leichter löslich, als die ferrocyanwasserstoffsauren, lassen sich deshalb auch besser aus konzentrierteren Lösungen gewinnen. Mit Ferrocyankalium bilden sich saure, mit Ferricyankalium dagegen saure und neutrale Salze. Ein neueres Verfahren zur Trennung von sekundären und tertiären aromatischen Aminen findet sich im E. P. 270930 (1926)<sup>4)</sup> niedergelegt. Danach wird das Gemisch der beiden mit Chlorsulfonsäure unter 20° behandelt. Das sekundäre Amin bildet ein

<sup>1)</sup> F. Reverdin, Ch. De La Harpe, Ch. Ztg. 13,387 (1889).

<sup>2)</sup> E. Fischer, A. 190,184 (1877).

<sup>3)</sup> C. Wurster, L. Roser, B. 12,1822 (1879).

<sup>4)</sup> C. 1927, II 1307.



werden kann, die an sich mit p-Toluolsulfochlorid nicht zu reagieren vermag. Derselben kommt die Aufgabe zu, den bei der Reaktion abgespaltenen Chlorwasserstoff zu binden. Die Sulfamide entstehen demnach nicht sehr leicht, und es ist eine gewisse Zeit notwendig, um eine quantitative Umsetzung zu erreichen.

Sulfamide, welche Abkömmlinge der Primärbasen sind, haben sauren Charakter und können sich infolgedessen in Alkalien lösen, während diejenigen, die sich von Sekundärbasen ableiten, neutral und in wässrigen Flüssigkeiten unlöslich sind. Auf dieses verschiedene Verhalten hat schon 1890 Hinsberg<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Unterscheidung und Trennung von primären, sekundären und tertiären Aminen gegründet. Wenn das danach gebildete Vorgehen zur Trennung der verschiedenen Basen keine allgemeine Verwendung gefunden hat, so ist der Grund wohl in den Schwierigkeiten zu suchen, die die Verseifung der Sulfamide zur Isolierung der in diesen enthaltenen Basen bereitet. Gegen starke Alkalien sind Sulfamide unempfindlich und widerstehen auch bis zu einem gewissen Grad dem Angriff durch Säuren. Hinsberg<sup>2)</sup> regeneriert aus den durch Alkalibehandlung getrennten Sulfamiden die ursprüngliche Base durch Erhitzen mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160°, eine Methode, die sich nur für das Arbeiten in kleinen Mengen eignet. Ullmann<sup>3)</sup> behandelt Methylphenyl-p-toluolsulfamid zur Verseifung mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig während 3 Stunden auf dem Wasserbad und schliesslich noch kurze Zeit bei 120° und erhält auf diese Weise 79,5% der theoretischen Ausbeute an Monomethylanilin. Die Verwendung von Eisessig ist hier nicht ganz erklärlich. Schroeter und Eisleb<sup>4)</sup> wenden bei Gelegenheit einer Untersuchung über Abkömmlinge der Anthranilsäure das Hinsbergsche Verseifungsverfahren an und versetzen zum Zweck der Verseifung die Sulfamide mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte. Die Resultate ihrer Versuche fallen nicht sehr günstig aus und beweisen, dass ihr Vorgehen nicht in der richtigen Weise ausgeführt wurde. Einige von Anthranilsäure sich ableitende Sulfamide lassen sich allerdings durch siebentägiges Stehen in der fünffachen Menge Schwefelsäure spalten; Benzolsulfanilid erfährt jedoch bei gleicher Behandlung eine Zerlegung in Benzolsulfosäure und Sulfanilsäure.

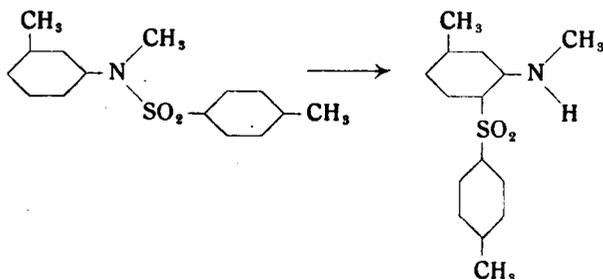
<sup>1)</sup> O. Hinsberg, B. 23,2963 (1890).

<sup>2)</sup> O. Hinsberg, l. c., 2964.

<sup>3)</sup> F. Ullmann, A. 327,111 (1903).

<sup>4)</sup> G. Schroeter, O. Eisleb, A. 367,158 (1909).

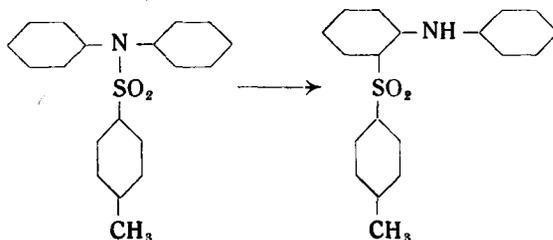
Es ist nun das Verdienst von O. N. Witt<sup>1)</sup>, gezeigt zu haben, dass es bei all diesen Versuchen der Spaltung der Sulfamide an der Zufuhr von Wasser fehlt, auf die schliesslich jede Verseifung hinausläuft. Er empfiehlt eine etwas verdünntere Schwefelsäure, und zwar findet er als geeignetes Verseifungsmittel ein Gemisch von 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser, also eine Säure von der Dichte 1,725 mit etwa 80%  $H_2SO_4$ -Gehalt. In einer derartigen Säure sind die Sulfamide unlöslich. Bei dem Erhitzen derselben mit der dreifachen Menge solcher Säure tritt erst zwischen 135 und 140° Lösung ein, und damit geht gleichzeitig die Verseifung vor sich. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle der freien p-Toluolsulfosäure aus, die in einer Schwefelsäure von der angegebenen Konzentration in der Kälte nahezu unlöslich sind, aber nach Verdünnen mit Wasser in Lösung gehen. Durch Übersättigen mit Natronlauge fällt die gesuchte Base aus. Wenn möglich wird sie zur Isolierung mit Wasserdampf übergetrieben, sonst muss zu irgend einer anderen Abscheidungsmethode gegriffen werden. — Die Mengen der so gewonnenen Basen stehen stets hinter den theoretisch berechneten zurück. Der Fehlbetrag ist in den verschiedenen Fällen verschieden gross, jedoch in jedem einzelnen ziemlich konstant, eine Erscheinung, die ganz bestimmte Ursachen vermuten lässt. In demselben Sinn spricht die Tatsache, dass die nach dem Abdestillieren der Base verbleibende alkalische Flüssigkeit nie ganz klar ist und immer eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Substanz enthält, die je nach der Natur der verarbeiteten Basen in verschiedenen Mengen auftreten. Es hat sich nun gezeigt, dass mit der Verseifung parallel eine Reaktion verläuft, die in einer einfachen Umlagerung besteht, einer Wanderung des p-Toluolsulforestes im Molekül. Der zunächst an den Stickstoff der Base gebundene Rest wandert unter dem Einfluss der Schwefelsäure in den aromatischen Kern. Dadurch werden Sulfone gebildet:



<sup>1)</sup> O. N. Witt, D. Uerményi, B. 46,297 (1913).

Nach Witt<sup>1)</sup> erstreckt sich die intramolekulare Umlagerung in die Sulfone jedoch nur auf alkylierte Sulfamide, also Derivate sekundärer Basen, während Sulfamide primärer Basen höchstens eine Umlagerung in ganz untergeordnetem Mass erleiden, dafür aber eine Aufspaltung, wobei oft gleichzeitig Sulfurierung des abgespaltenen Amins erfolgt. Für die Sulfamide der Primärbasen stimmt die Wittsche Regel bis auf die einzige Ausnahme, die das aus *p*-Toluolsulfochlorid und *p*-Anisidin gewonnene Sulfamid bildet. Diese Verbindung<sup>2)</sup> lässt sich mit einer Schwefelsäure von der Dichte 1,73 durch einstündiges Erhitzen auf 110° zu 35% umlagern. Dagegen können nicht alle Sulfamide der Sekundärbasen<sup>3)</sup> eine Umlagerung erfahren. Einer solchen fähig sind nur die des Anilins, des *p*-Toluidins, des *p*-Anisidins und in geringem Mass des *p*-Chloranilins, nicht aber die entsprechenden Verbindungen der Sulfanilsäure, des *p*-Nitrilanilins und des *p*-Phenylendiamins, die nur eine Verseifung erleiden.

Bei der intramolekularen Umlagerung zu den Sulfonen ist das Ziel der Wanderung des Sulfosäurerestes unbestimmt, wenn die *o*- und *p*-Stellung im Aminrest unbesetzt ist. Ist die *p*-Stellung besetzt und die *o*-Stellung frei, so geht die Gruppe in die *o*-Stellung<sup>4)</sup>. Bei besetzter *o*- und freier *p*-Stellung verweist Witt<sup>5)</sup> den Sulfosäurerest in die *p*-Stellung, ohne dieses zu beweisen. Nach Halberkann<sup>6)</sup> ist in dem letzten Fall die Bildung eines *o*-Sulfons wahrscheinlicher; denn *p*-Toluolsulfosäure-(diphenyl-)amid kann sich, ebenso wie andere rein aromatische Sulfamide sekundärer Basen, in *p*-Tolyl-(anilino-2-phenyl)-sulfon umlagern:



Durch Verwendung von Schwefelsäure geringerer Stärke gelingt es jedoch in allen Fällen, die Bildung der Sulfone einzu-

<sup>1)</sup> O. N. Witt, H. Truttwin, B. 47,2787 (1914).

<sup>2)</sup> I. Halberkann, B. 54,166 (1921).

<sup>3)</sup> I. Halberkann, B. 54,1834 (1921).

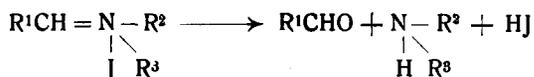
<sup>4)</sup> O. N. Witt, D. Uerményi, l. c., 306 u. 307; I. Halberkann l. c., 1839.

<sup>5)</sup> O. N. Witt, D. Uerményi, l. c., 306.

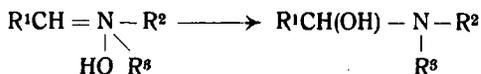
<sup>6)</sup> I. Halberkann, B. 55,3075 (1922).



sich leicht schon unter dem Einfluss von Luft und Licht. Durch die Einwirkung von Wasser oder Alkohol tritt sofort Hydrolyse ein unter Auftreten saurer Reaktion, indem sich neben dem Aldehyd das jodwasserstoffsaurer Salz eines sekundären Amins bildet, das die Alkylgruppe des Jodalkyls trägt:

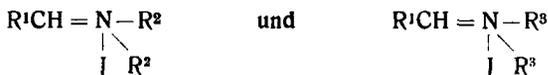


Die Zersetzung des quaternären Salzes des Alkylidenamins durch Wasser muss zum Teil über die Bildung von Ammoniumhydroxyd gehen. Dieses erfährt dann seinerseits eine Umlagerung in das isomere Carbinol, indem die Hydroxylgruppe an den Kohlenstoff wandert und der Stickstoff die dreiwertige Form annimmt:



Das Carbinol zerfällt aber sofort in Aldehyd und sekundäres Amin. Als Eigentümlichkeit der Reaktion bilden sich keine tertiären und quaternären Amine im Gegensatz zu den gebräuchlichen Alkylierungsmethoden, wo sie neben den sekundären nie fehlen.

Nebenreaktionen der verschiedensten Art sind nicht seltene. Begleiterscheinungen der Methode und beeinträchtigen oft die Reinheit und Ausbeute der Produkte. Einmal ist es die Umkehrbarkeit der Anlagerung von Jodalkyl an die Alkylidenamine, die Dissoziation in Jodalkyl und Alkylidenamin, welche die Bildung der Jodalkylate nicht zu Ende gehen lässt. Dann vermag das Jod beim Überschreiten einer gewissen Reaktionsdauer und Temperatur auch mit einer in dem zuerst gebildeten Additionsprodukt am Stickstoff stehenden Gruppe sich abzutrennen; die dadurch entstehenden neuen Jodalkyle  $\text{R}^2\text{J}$  und Alkylidenamine  $\text{R}^1\text{CH} = \text{NR}^3$  können mit den ursprünglich vorhandenen  $\text{R}^3\text{J}$  und  $\text{R}^1\text{CH} = \text{NR}^2$  wiederum reagieren zu neuen quaternären Salzen:



Ferner treten oft während oder nach der Anlagerung Ringschliessungen, Polymerisationen, Umlagerungen oder Kondensationen auf, Erscheinungen, die durch den Aldehydrest  $\text{R}^1\text{CH} =$  eingeleitet werden, der mit anderen Kohlenstoffatomen des Moleküls reagiert.

Nachteilig an der eben beschriebenen Methode ist das Arbeiten mit Jodalkylen unter Luftabschluss im Einschmelzrohr.

Dimethylsulfat hat vor den andern Alkylierungsmitteln den grossen Vorzug, dass es seines hohen Siedepunktes wegen in offenen Gefässen in Reaktion gebracht werden kann, äusserst energisch wirkt und im allgemeinen gute Ausbeuten liefert. Diese Eigenschaften hat sich Galatis<sup>1)</sup> zu Nutzen gemacht. Er modifiziert dementsprechend die Deckersche Alkylierungsmethode und verwendet an Stelle von Jodalkyl Dimethyl-(resp. Diaethyl-)sulfat und ist dadurch nicht mehr gezwungen, im geschlossenen Rohr zu arbeiten. Die Umsetzung der Alkylidenamine mit Dimethylsulfat gestaltet sich viel energischer und erfolgt unter erheblicher Wärmeentwicklung. Es ist von Vorteil, die Reaktion durch Kühlung oder ein Verdünnungsmittel zu mässigen. Allgemein ist die absolute Trockenheit sämtlicher Reaktionskörper für das Gelingen der Alkylierung von grosser Wichtigkeit. Sonst bildet sich z. B. aus Dimethylsulfat Methylschwefelsäure, wodurch ein Teil der Base gebunden und damit der Methylierung entzogen wird. Es ist deshalb angezeigt, vor der Verwendung die Base mit einem passenden Lösungsmittel aufzukochen oder durch sonst irgend eine Manipulation in geeigneten Zustand überzuführen.

Hantzsch und Schwab<sup>2)</sup> haben es schon vermocht, derartige Jodalkyle von Schiffchen Basen zu isolieren im Gegensatz zu Borodine<sup>3)</sup>. Sie lösen zu diesem Zweck das völlig trockene Alkylidenamin in der äquivalenten Menge Jodalkyl in einem gut verschlossenen Kölbchen und erhalten nach einigem Stehen den gewünschten Körper in krystallisierter Form. Auffallenderweise geben aber die genannten Forscher als Zerfallsprodukte der quaternären Salze der Alkylidenamine Aldehyd, primäres Amin und Alkohol an, also mit den Beobachtungen von Decker und Becker im Widerspruch stehende Resultate. Der Grund dieser prinzipiellen Abweichung ist nicht abgeklärt. Es ist nicht undenkbar, dass wegen unvollständigen Ausschlusses von Feuchtigkeit die Reaktion einen anderen Verlauf genommen hat.

Für die Herstellung aliphatischer und solcher aromatischer sekundärer Amine, die die Aminogruppe in der Seitenkette enthalten, eignet sich die Methode sehr gut. Sie liefert die Produkte in grosser Reinheit, in vielen Fällen sofort beim ersten Versuch in Ausbeuten über 75%. Rein aromatische Amine verhalten sich dagegen sehr verschieden und geben zum Teil ganz unbefrie-

<sup>1)</sup> L. Galatis, B. 60,1399 (1927).

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, O. Schwab, B. 34, 825 (1901).

<sup>3)</sup> A. Borodine, A. 111, 254 (1859).

digende Resultate infolge von Nebenreaktionen, die in der vorher beschriebenen Art verlaufen. So ist es nach Decker<sup>1)</sup> z. B. möglich, Benzal-p-toluidin zu methylieren, während die Aethylierung zu einem eigentümlichen Ringschluss Veranlassung gibt. Auf eine ähnliche Unregelmässigkeit stösst Galatis<sup>2)</sup>, indem sich Benzal-p-aminophenol mit Diaethylsulfat aethylieren lässt, während dieselbe Reaktion beim acetylierten Benzal-p-aminophenol misslingt. Hantzsch und Schwab<sup>3)</sup> beobachten, dass Benzylidenanilin im Gegensatz zu Benzyliden-p-toluidin gegenüber Jodmethyl und Jodaethyl ein ganz abweichendes Verhalten zeigt, wohl infolge der unbesetzten p-Stellung. Es bilden sich Nebenprodukte von komplizierterer Zusammensetzung. Ohne nähere Belege zu bringen, halten die genannten diese für Triphenylmethanderivate. Bei der Herstellung von Monoaethylanilin stellen Decker und Becker<sup>4)</sup> als Nebenprodukt einen sehr schwer flüchtigen Körper fest, der sich in Wasser als farbloses schwer lösliches Öl abscheidet. Mit Bleisuperoxyd gewinnen sie daraus einen grünen Farbstoff, was sie zur Annahme eines Triphenylmethankörpers veranlasst. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Borodine<sup>5)</sup> bei seinen Versuchen schon zu demselben Produkt gelangt ist.

Unsere Versuche mit Benzal-m-toluidin, das ja ebenfalls eine unbehinderte p-Stellung besitzt, führen zu genau denselben Beobachtungen. Es ist uns gelungen, das in der Nebenreaktion gebildete Triphenylmethanderivat einerseits durch stoichiometrische Berechnungen und andererseits nach Benzylierung als Leukobase nachzuweisen.

### c) Mit Benzylchlorid.

Die Benzylierung des Monomethyl- und Monoaethyl-m-toluidins zu Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-m-toluidin



geschieht am besten analog derjenigen der entsprechenden Anilinbasen<sup>6)</sup>. Die sekundäre Base wird mit Benzylchlorid in Gegen-

<sup>1)</sup> H. Decker, P. Becker, l. c., 371.

<sup>2)</sup> L. Galatis, l. c., 1400.

<sup>3)</sup> A. Hantzsch, O. Schwab, l. c., 825.

<sup>4)</sup> H. Decker, P. Becker, l. c., 372.

<sup>5)</sup> A. Borodine, l. c.

<sup>6)</sup> P. Friedländer, B. 22,588 (1889).

wart von Sodalösung erhitzt. Das Chlorid kommt mit 5% igem Überschuss zur Verwendung, da es immer noch Kohlenwasserstoffe enthält. Das so erhaltene Öl wird in deutlich alkalischer Flüssigkeit während mindestens eines Tages mit Wasserdampf behandelt, um das nicht umgesetzte Benzylchlorid vollständig abzutreiben. Die Benzylbase lässt sich nicht durch Dampf entfernen. Ist dies erreicht, so wird im Vakuum destilliert. Dabei darf absolut keine Säure zugegen sein; diese würde nämlich eine Umlagerung des Benzylrestes in den Kern und damit die Zerstörung der benzylierten Base bewirken<sup>1)</sup>. Gegenwart von Benzylchlorid ist gleichbedeutend wie Gegenwart von Säure, da sich bei Umsetzung des Benzylchlorids Säure bilden kann. Die Reaktion liefert gute Ausbeuten<sup>2)</sup>.

*d) Die Alkylierungsprodukte.*

aa) Monomethyl-meta-toluidin.

Monomethyl-m-toluidin findet sich in der Literatur von Monnet, Reverdin und Noelting<sup>3)</sup> beschrieben. Die Forscher erhalten den Körper bei der Einwirkung von 2 Molekülen m-Toluidin auf ein Molekül Jodmethyl und gewinnen neben jodwasserstoffsaurem m-Toluidin eine reichliche Menge an sekundärer Base. Die Trennung der einzelnen Bestandteile erfolgt mittels Essigsäureanhydrid. Bei der Destillation des so letztlich vorliegenden Gemisches gehen zuerst etwas Essigsäure und Essigsäureanhydrid über, gegen 200° etwas Dimethyl-m-toluidin und dann über 250° das Methylacet-m-toluidin. Durch Verseifen mit Schwefelsäure entsteht aus der Acetylverbindung die freie Base, das Monomethyl-m-toluidin. Es siedet bei 206—207° unter gewöhnlichem Druck.

bb) Dimethyl-meta-toluidin.

Monnet, Reverdin und Noelting<sup>4)</sup> erhalten Dimethyl-m-toluidin in reinem, von der Monobase freiem Zustand neben einer ziemlichen Menge Trimethyltolylammoniumjodid durch Behandeln eines Moleküls m-Toluidin mit drei Molekülen Jodmethyl in Gegenwart von Natronlauge. Trimethyltolylammoniumjodid, über-

<sup>1)</sup> Diese Mitteilung verdanke ich Herrn Dr. J. Frei aus Zürich. Gleichzeitig möchte ich es nicht unterlassen, dem genannten für das rege Interesse und die wohlwollende Unterstützung, die er der Ausführung der Arbeit angedeihen liess, meinen besten Dank auszusprechen.

<sup>2)</sup> M. Gomberg, C. Buchler, Am. Soc. 42, 2069 (1920).

<sup>3)</sup> P. Monnet, F. Reverdin, E. Noelting, B. 11, 2279 (1878).

<sup>4)</sup> P. Monnet, F. Reverdin, E. Noelting, l. c., 2280.

geführt in das Hydrat, liefert bei der Destillation ebenfalls die tertiäre Base. Diese siedet bei 206—208°.

Wurster und Riedel<sup>1)</sup> stellen die Base her durch Methylieren im geschlossenen Rohr und gewinnen sie als eine bei 215° siedende, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 180—190° soll quantitative Umsetzung stattfinden. Die Base lässt sich isolieren als ferricyanwasserstoffsäures Salz in gelben Nadeln und als ferrocyanwasserstoffsäures Salz in weissen Nadeln<sup>2)</sup>.

Goldschmidt und Keller<sup>3)</sup> erhalten die Base nach der Vorschrift von Reinhardt und Staedel<sup>4)</sup>. Sie gehen von dem bromwasserstoffsäuren m-Toluidin aus und methylieren mit Methylalkohol in 5%igem Überschuss durch 8-stündiges Erhitzen auf 145—150°. Das Gemisch kann nach der von E. Fischer angegebenen Methode<sup>5)</sup> durch Behandeln mit salpetriger Säure oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid aufgearbeitet werden. Die genannten Forscher machen dynamische Untersuchungen über die Bildung von Azofarbstoffen und prüfen den Einfluss der chemischen Natur der Komponenten auf die Kupplungsgeschwindigkeit der Diazoverbindung mit dem tertiären Amin. Dabei stellen sie fest, dass die m-Toluidinderivate ganz auffallend schnell kupplern, offenbar wegen der m-ständigen Methylgruppe. Die Werte betragen das zehnfache gegenüber denen der entsprechenden Anilinverbindungen. Der Ersatz von Methyl durch Aethyl in der Aminogruppe bedingt eine Verlangsamung der Farbstoffbildung.

Nach Angaben von Bielecki und Koleniew<sup>6)</sup> bildet sich durch Erhitzen von einem Molekül m-Toluidin mit 1½ Molekülen Dimethylsulfat auf 150° Dimethyl-m-toluidin in einer Ausbeute von 50%. Unter denselben Arbeitsbedingungen erhalten Vorländer und Spreckels<sup>7)</sup> ein Gemisch von Aminen, das nach der Trennung mit Essigsäureanhydrid kaum 20% reine tertiäre Base liefert.

Thomas<sup>8)</sup> ermittelt den Einfluss der Konstitution tertiärer Basen auf die Geschwindigkeit der Bildung quaternärer Ammoniumsalze. Er bestimmt dimolekulare Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen zwischen aromatischen tertiären Basen und Allylbromid

<sup>1)</sup> C. Wurster, C. Riedel, B. 12,1797 (1879).

<sup>2)</sup> C. Wurster, L. Roser, B. 12,1826 (1879).

<sup>3)</sup> H. Goldschmidt, H. Keller, B. 35,3538 (1902).

<sup>4)</sup> H. Reinhardt, W. Staedel, B. 16,29 (1883).

<sup>5)</sup> E. Fischer, A. 190,151 (1877).

<sup>6)</sup> I. Bielecki, A. Koleniew, C. 1908, II 877.

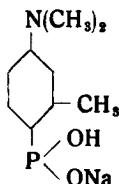
<sup>7)</sup> D. Vorländer, E. Spreckels, B. 52,309 (1919).

<sup>8)</sup> E. R. Thomas, Soc. 103,595 (1913).

in  $\frac{1}{10}$  normaler alkoholischer Lösung bei  $40^\circ$  und hält die Konstante der Reaktion für ein praktisch brauchbares Kriterium der Reinheit tertiärer Basen. Es bestehen die Werte für

Dimethyl-o-toluidin	0,057
Dimethyl-m-toluidin	1,54
Dimethyl-p-toluidin	2,80

Dimethyl-m-toluidin reagiert mit p-Nitrobenzanilid<sup>1)</sup> zu einem Nitrokörper, der sich zu 4-Amino-2'-methyl-4'-dimethylaminobenzophenon reduzieren lässt. Diese Verbindung kondensiert mit N-Benzyl- $\alpha$ -methylindol zu einem Triphenylmethanfarbstoff, der in p-Stellung zum Methankohlenstoffatom eine Aminogruppe besitzt, die sich mit p-Anisidin in einer Schmelze umsetzen kann<sup>2)</sup>. Bei dieser Reaktion schlägt die anfangs rotviolette Farbe nach blau um. Es entsteht so ein Farbstoff, der nach Sulfuration Wolle in blauviolettönen Tönen anfärbt und erheblich bessere Echtheitseigenschaften zeigt als der Ausgangsfarbstoff. — Das D. R. P. 293375<sup>3)</sup> beschreibt einen mit Hilfe von Dimethyl-m-toluidin gewonnenen Azofarbstoff zur Erzeugung von echt schwarzen Färbungen. — Sehr glatt reagiert nach dem D. R. P. 397813<sup>4)</sup> Dimethyl-m-toluidin mit Phosphortrichlorid unter Bildung eines Phosphorchlorürs. Der neue Rest tritt in p-Stellung zur Aminogruppe ins Molekül ein. Durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge wird das Chlorür zum phosphinigen Salz umgesetzt:



Die Methode gestattet, in einfacher und leichter Weise die bisher unbekannt, in o- und p-Stellung substituierten phosphinigen Säuren herzustellen, die wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzen sollen.

Setoblau VE<sup>5)</sup> ein blauer Triphenylmethanfarbstoff, wird nach der Heumannschen Synthese aus Dimethyl-m-toluidin gewonnen. Der Farbstoff wurde von Sandmeyer erfunden.

<sup>1)</sup> D. R. P. 41751, Frdl. 1,44.

<sup>2)</sup> D. R. P. 295495, Frdl. 13,339.

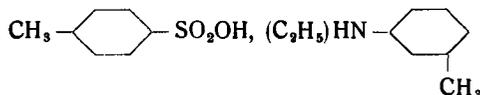
<sup>3)</sup> Frdl. 13,551.

<sup>4)</sup> Frdl. 14,1409.

<sup>5)</sup> H. E. Fierz, H. Koechlin, Helv. 1,225 (1918).

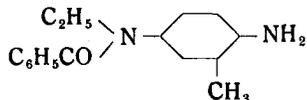
## cc) Monoethyl-meta-toluidin.

Finzi<sup>1)</sup> stellt die Base mit Hilfe des Aethylesters der p-Toluolsulfosäure her. Dieser setzt sich mit m-Toluidin bei Siedehitze um und bildet das p-toluolsulfosaure Salz des monoalkylierten Amins:



Wässriges Alkali bewirkt die Spaltung zum Alkylamin. Die Methode liefert die Base in 80%iger Ausbeute (Siedepunkt 215°). Anlässlich einer anderen Untersuchung gibt Weinberg<sup>2)</sup> den Siedepunkt des Monoethyl-m-toluidins bei 221–222° an.

Die Nebenprodukte der Chinaldinsynthese nach Doebner und Miller bestehen hauptsächlich aus N-Alkylderivaten der angewendeten Amine<sup>3)</sup>. Aus m-Toluidin bildet sich demnach das Aethyl-m-toluidin. — Nach dem D. R. P. 296964<sup>4)</sup> werden durch Kuppeln diazotierter Phenylendiamine mit Pyrazolonsulfosäuren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxynaphthalinsulfosäure u. a. m. Farbstoffe gebildet, die Wolle in saurem Bad mit gelben bis blauroten und braunen Tönen anfärben. Zur Verwendung kommen Phenylendiamine, in denen die eine Aminogruppe einerseits durch einen Alkyl- oder Arylrest und andererseits durch den Rest einer aromatischen Säure substituiert ist. N-Aethyl-m-toluidin dient zur Herstellung von Aethylbenzoyltoluyldiamin:



das durch Benzoylieren der genannten sekundären Base, nachträgliches Nitrieren und Reduzieren entsteht. Durch Diazotieren und Kuppeln mit 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure bildet sich ein Farbstoff, der Wolle aus saurem Bad in leuchtend scharlachroter Nuance anfärbt.

Durch Acetylieren, Nitrieren und Reduzieren geht Monoethyl-m-toluidin in das 5-Aethylacetyl-amino-2-toluidin<sup>5)</sup> über und dient in dieser Form als Diazokomponente. Diese liefert gekuppelt mit 2-o- oder -p-Methoxyphenyl-amino-8-naphthol-6-sulfosäure, 2-Phenyl-amino-8-naphthol-6-sulfosäure und anderen gelbe bis braune Wollfarbstoffe.

<sup>1)</sup> C. Finzi, C. 1925, I 2491.

<sup>2)</sup> A. Weinberg, B. 25,1613 (1892).

<sup>3)</sup> S. Jamaguchi, T. Matsumoto, C. 1924, II 1592.

<sup>4)</sup> Frdl. 13,486.

<sup>5)</sup> Vgl. C. 1924, II 2502.

## dd) Diaethyl-meta-toluidin.

Analog dem Dimethyl-m-toluidin gewinnen Goldschmidt und Keller<sup>1)</sup> Diaethyl-m-toluidin nach der Vorschrift von Reinhardt und Staedel durch 8-stündiges Erhitzen von bromwasserstoffsäurem m-Toluidin auf 145–150° mit Aethylalkohol. Sie reinigen die Base durch Behandeln mit salpetriger Säure oder Essigsäureanhydrid. Weinberg<sup>2)</sup> gibt den Siedepunkt des Diaethyl-m-toluidins bei 231–231,5° an. Die aus Diaethyl-m-toluidin und Phosphortrichlorid hergestellte phosphinige Säure ist ebenfalls im D. R. P. 397813<sup>3)</sup> beschrieben.

## ee) Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-meta-toluidin.

Während Methylbenzyl-m-toluidin sich in der Literatur nirgends beschrieben findet, ist Aethylbenzyl-m-toluidin einzig im D. R. P. 268599<sup>4)</sup> erwähnt. Dort wird ein waschechter, orange-farbiger Monoazofarbstoff genannt aus der Diazoverbindung der 2,5-Dichloranilin-4-sulfosäure und Aethylbenzylanilin, der sich durch seine rötliche Nuance auszeichnet. Durch Ersetzen des Aethylbenzylanilins durch Aethylbenzyl-m-toluidin entsteht ein Farbstoff von etwas röterem Ton bei sonst gleichen Eigenschaften.

#### 4. Sulfurierung des Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-meta-toluidins.

Über die Herstellung einer Monosulfosäure aus Methylbenzyl- oder Aethylbenzyl-m-toluidin ist in der Literatur nichts zu finden. Die Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit Methylbenzyl- und Aethylbenzylanilin erlaubt es aber, die Beobachtungen, die bei der Sulfuration dieser Körper gemacht worden sind, auf die hier vorliegenden Verhältnisse zu übertragen.

Das D. R. P. 69777<sup>5)</sup> gibt an, dass in den bekannten Sulfosäuren des Methylbenzylanilins, Aethylbenzylanilins und Dibenzylanilins die Benzylreste als Träger der Sulfogruppen dienen, und dass die Herstellung der Säuren durch Behandlung der Basen mit monohydratischer Schwefelsäure in der Wärme oder mit niedrig prozentiger rauchender Schwefelsäure in der Kälte erfolgt. Etwas

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, H. Keller, l. c., 3540.

<sup>2)</sup> A. Weinberg, l. c.

<sup>3)</sup> Frdl. 14,1409.

<sup>4)</sup> Frdl. 11,380.

<sup>5)</sup> Frdl. 3,39.

genauer berichtet das D. R. P. 59811<sup>1)</sup>, dass sich die Aethylbenzyl-anilinsulfosäure durch Erhitzen des Aethylbenzylanilins mit der vierfachen Menge Monohydrat auf 180° bildet.

A. Schönholzer<sup>2)</sup> hat die Benzylkernsulfuration des Methyl- und Aethylbenzylanilins genau studiert. Danach gelingt die Sulfuration des Aethylbenzylanilins durch Anwendung von 4–5 Gewichtsteilen Monohydrat bei einer Temperatur von 110–120° und ist nach Verlauf von 1½–2 Stunden beendet, während Methylbenzylanilin sich sulfurieren lässt durch Eintragen in die vierfache Menge Monohydrat und Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad unter häufigem Rühren und Schütteln. Nach 1–2 Stunden ist auch diese Sulfurierung beendet. Die Isolierung der entstandenen Sulfosäure erfolgt leicht als Baryumsalz. Das mit Wasser verdünnte Sulfurierungsgemisch wird zu diesem Zweck mit Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat so lange konzentriert, bis beim Erkalten das Baryumsalz auskristallisiert. Durch die Analyse wird die Gegenwart einer Monosulfosäure festgestellt. Was die Stellung der Sulfogruppe anbetrifft, so tritt diese entsprechend den Erfahrungstatsachen in den Benzylrest ein, da solche Reste leichter sulfurierbar sind als Phenylreste. Hätte die Sulfurierung im Phenylrest stattgefunden, so wäre dies jedenfalls in m-Stellung zur Aminogruppe geschehen, da diese nach jener Stelle dirigiert. Wäre dies eingetreten, so müsste das durch Alkalischmelze erhaltene entsprechende Phenol in der bekannten Reaktion mit Phthalsäureanhydrid zu einem Rhodamin führen. Dies ist jedoch im vorliegenden Fall nicht möglich. Ein Beweis für die Abwesenheit der Sulfogruppe in der p-Stellung des Phenylrestes besteht darin, dass die durch Nitrosierung und Reduktion des Nitrosokörpers erhaltene Aethylbenzylphenylendiaminsulfosäure nach dem Lauthschen und dem Thiosulfatverfahren einen blauen Farbstoff, ein Thiazin, liefert. Dies kann nur erreicht werden, wenn die p-Stellung zur Aminogruppe unbehindert ist und mit NO resp. NH<sub>2</sub> besetzt werden kann. Schönholzer leistet damit den Beweis, dass der Eintritt der Sulfogruppe nicht im Phenyl- sondern im Benzylkern stattgefunden hat.

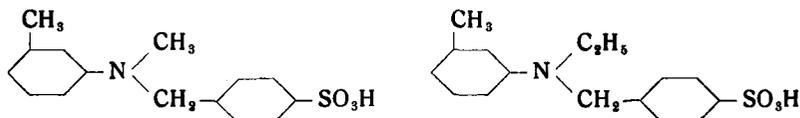
Werden bei Sulfuration zwei Sulfogruppen ins Molekül eingeführt, so wandert nach dem vorhergenannten Patent 69777 nur die erste in den Benzylrest, während die zweite die m-Stellung im Phenylrest aufsucht. Die Herstellung der Disulfosäure erfolgt aber unter bedeutend schärferen Bedingungen. Es ist zu diesem

<sup>1)</sup> Frdl. 3,115.

<sup>2)</sup> A. Schönholzer, J. pr. Ch. (2) 76,492 u. 502 (1907).

Zweck notwendig, die Base unter Kühlung in die doppelte Menge rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt einzutragen und nach vollzogener Lösung noch die 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>fache Menge rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt hinzuzufügen; die Temperatur wird dabei schliesslich bis auf 60° gesteigert.

Aus dem Gesagten ist zu entnehmen, dass die Herstellung der Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure, die die Sulfogruppe im Benzylrest tragen:



gelingt, wenn bei möglichst niedriger Temperatur Monohydrat oder eine niedrig prozentige rauchende Schwefelsäure als Sulfurationsmittel dient. Es hat sich gezeigt, dass die dreifache Menge Monohydrat vermischt mit derjenigen Menge  $\text{SO}_3$ , die zur Bindung des Reaktionswassers nötig ist, bei einer Temperatur von 60° zum gewünschten Ziel führt. Die Sulfuration dauert etwa 2 Stunden.

Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure werden nach dem schon in der Einleitung genannten D. R. P. 125134<sup>1)</sup> in Verbindung mit einem p-Dialkylaminobenzaldehyd zur Bildung von blauen Triphenylmethanfarbstoffen verwendet. Die Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure ist daneben in verschiedenen anderen Patenten erwähnt, zur Herstellung einerseits von Triphenylmethanfarbstoffen und andererseits von Azofarbstoffen. Nach dem D. R. P. 269214<sup>2)</sup> werden Sulfosäuren alkylierter oder aralkylierter m-Toluidine mit aromatischen, in der p-Stellung zum Carbonyl unsubstituierten Aldehyden kondensiert und durch Oxydation in gelbgrüne Triphenylmethanfarbstoffe übergeführt, die sich durch ihre selten gelbstichige Nuance auszeichnen. Die Produkte sind bedeutend gelbstichiger als die aus den entsprechenden alkylierten Anilinen gewonnenen und vor diesen durch bessere Alkali- und Walkechtheit charakterisiert. — Im D. R. P. 293352<sup>3)</sup> sind Diaminotriarylmethanfarbstoffe beschrieben, in denen sich in p-Stellung ein Halogenatom oder ein Alkoxyrest befindet. Durch Einwirkung einer aromatischen Base lässt sich diese p-ständige Gruppe durch den Aminrest ersetzen. Dadurch gehen die im allgemeinen grünen Farbstoffe in blaue bis violette über. Ganz analog dazu erfolgt

<sup>1)</sup> Frdl. 6,258.

<sup>2)</sup> Frdl. 11,231.

<sup>3)</sup> Frdl. 12,915.

die Bildung des im D. R. P. 293322<sup>1)</sup> beschriebenen Farbstoffes aus Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure und p-Oxybenzaldehyd. Im gebildeten Triphenylmethanfarbstoff wird die p-ständige Hydroxylgruppe mittels Benzolsulfochlorid verestert und die veresterte Oxygruppe durch Aminreste ausgetauscht. Es entsteht so aus dem anfangs grünen Farbstoff ebenfalls ein blauer. Das D. R. P. 287003<sup>2)</sup> erklärt, dass das Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Aethylbenzyl-m-toluidin nach Trisulfuration und Oxydation einen Farbstoff liefert, der in p-Stellung zum Carbinolkohlenstoff eine Sulfogruppe besitzt und diese leicht in gleicher Weise gegen Aminreste unter Abspaltung von schwefliger Säure umsetzt. Aus dem anfangs grünen Sulfofarbstoff bildet sich nach der Reaktion mit dem Amin ein blauer. Das Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und o-Kresotinsäure lässt sich nach Trisulfuration zu einem Farbstoff oxydieren, der nach dem eben genannten Verfahren durch Umsetzen mit p-Toluidin in einen neuen Farbstoff übergeht. Dieser letztere färbt Wolle beim Nachchromieren intensiv violett an. Der zuerst erhaltene Sulfofarbstoff gibt nur ein schwaches, stumpfes, wertloses Blau. Nach dem D. R. P. 318956<sup>3)</sup> werden derartige Farbstoffe durch erneute Sulfuration in Produkte übergeführt, die beim Zeugdruck gegenüber den nicht sulfurierten ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Die durch Sulfurierung erhältlichen Farbstoffe liefern im Baumwolldruck sehr klare, gleichmässige Drucke von mehr als doppelter Stärke, verglichen mit den unsulfurierten, die nur schwache, stumpfe und ungleiche Töne geben und deshalb für diesen Zweck nicht gebraucht werden können. Aus dem vorher genannten Farbstoff, der Wolle beim Nachchromieren violett anfärbt, entsteht so durch die Sulfuration eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, die sich auf Baumwolle gedruckt durch ein sehr kräftiges Violett auszeichnet. Etwas rotstichiger wird die Nuance, wenn an die Stelle des p-Toluidinrestes derjenige des m-Toluidins tritt.

In dem D. R. P. 253933<sup>4)</sup> sind orangefarbene und rote Azofarbstoffe beschrieben, die aus der Kombination der Diazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe mit Alkylaralkyl-m-toluidinsulfosäuren hervorgehen, vor allem Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure. Bei der Bildung dieser Verbindungen kommt die Methylgruppe in

<sup>1)</sup> Frdl. 13,338.

<sup>2)</sup> Frdl. 12,210.

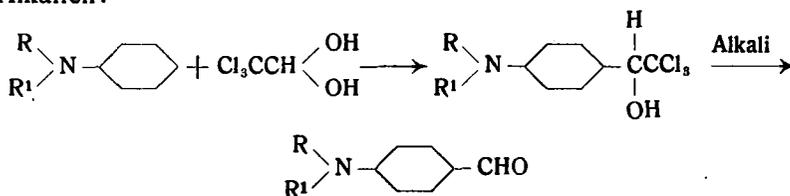
<sup>3)</sup> Frdl. 13,343.

<sup>4)</sup> Frdl. 11,382.

o-Stellung zur Azogruppe zu stehen. Dadurch wird einerseits die Reaktion erleichtert und andererseits die Ausbeute erhöht. Dies ermöglicht es, auch weniger gut kuppelnde Komponenten als die o-chlorsubstituierten Aminoverbindungen der Benzolreihe zu verwenden, die sich mit den entsprechenden Anilinsulfosäuren gar nicht oder nur schlecht umsetzen. Gleichzeitig sind die Produkte durch bessere Walk- und Lichtechtheit charakterisiert im Vergleich zu den analogen Farbstoffen aus den Alkylaralkylanilinsulfosäuren. Im F. P. 634620<sup>1)</sup> wird der Monoazofarbstoff aus diazotiertem 2,4,6-Trinitro-1-aminobenzol und Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure patentiert. Er dient zum Färben von Acetatseide unter Zusatz von Glaubersalz und Essigsäure und zeigt eine marinblaue Nuance, die sich durch gute Wasch-, Wasser- und Lichtechtheit auszeichnet. Wolle färbt sich aus saurem Bad blauschwarz an.

## 5. Aromatische Aldehyde.

Nach Boessneck<sup>2)</sup> besteht ein Verfahren zur Herstellung alkylierter aromatischer p-Aminoaldehyde in der Kondensation von Chloralhydrat mit einem alkylierten aromatischen Amin und Spaltung des entstandenen Alkylaminophenyltrichloräthylalkohols durch Alkalien:

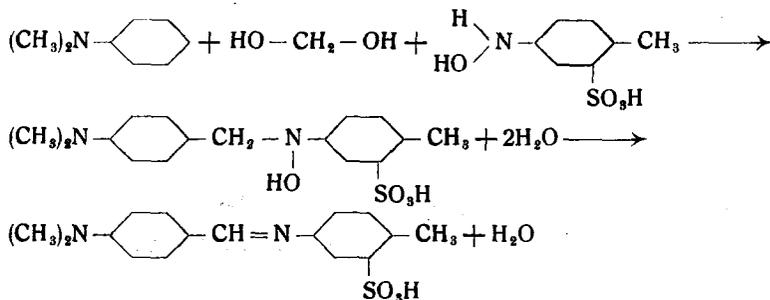


Wegen der schlechten Ausbeute hat die Methode aber in der Technik weiter keinen Eingang gefunden. Sehr interessant und von technischer Bedeutung ist ein anderes, vielseitig anwendbares Verfahren, das gestattet, die Aldehydgruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  direkt einzuführen in irgend ein aromatisches primäres, sekundäres oder tertiäres Amin mit unbehinderter p-Stellung, ebenso in deren Sulfosäuren. Die zugrunde liegende Reaktion beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von Formaldehyd und einem aromatischen Hydroxylaminderivat oder deren Sulfosäure auf ein aromatisches Amin oder dessen Sulfosäure; dabei entsteht der dem Amin bzw. seiner Sulfosäure

<sup>1)</sup> C. 1928, I 3117.

<sup>2)</sup> P. Boessneck, B. 18,1516 (1885); 19,365 (1886); 20,3193 (1887). 21,782 (1888).

entsprechende Aldehyd neben einem dem Hydroxylamin entsprechenden Amin bzw. einer Aminosulfosäure. Die Erfindung stammt von Sandmeyer und ist im D. R. P. 103578<sup>1)</sup> niedergelegt. Dimethylanilin reagiert z. B. mit Formaldehyd und m-Sulfo-p-toluylhydroxylamin unter Bildung der Benzylidenverbindung des p-Dimethylaminobenzaldehyds mit p-Toluidinsulfosäure:



Die Benzylidenverbindung kommt voraussichtlich in der Weise zustande, dass sich zuerst das Amin mit dem Formaldehyd umsetzt unter Bildung eines p-Aminobenzylalkohols, und dass dieser dann mit dem Hydroxylaminderivat zu Ende reagiert. Durch Erhitzen mit Alkalien oder Säuren erfährt die Kondensationsverbindung eine Spaltung, und es entsteht der entsprechende p-Aminoaldehyd oder die Sulfosäure eines solchen neben einem Amin oder einer Aminosulfosäure. Die Verwendung von Phenyl- oder Tolyhydroxylamin erschwert die Abscheidung des reinen Aldehyds, indem sich aus dem Hydroxylamin bei Gegenwart von Säure Nebenprodukte wie Aminophenol bilden. Zur Vermeidung dieses Übelstandes ist es viel ratsamer, die Sulfosäuren aromatischer Hydroxylamine anzusetzen. Zudem zeichnen sich diese durch grössere Reaktionsfähigkeit aus. Als solche empfiehlt die Patentschrift die von den technisch leicht zugänglichen Sulfosäuren des Nitrobenzols, o- und p-Nitrotoluols derivierenden Hydroxylamine, daneben die aus m-Nitrobenzoesäure und m-Nitro-o-chlorbenzolsulfosäure sich ableitenden Hydroxylaminverbindungen. Nach unseren Versuchen eignen sich p-Nitrotoluol- und noch besser p-Nitrochlorbenzolsulfosäure zur Reaktion.

Die Reduktion der Nitrosulfosäure zum Hydroxylaminderivat erfolgt nach dem D. R. P. 84138<sup>2)</sup> und 89978<sup>3)</sup> durch die Einwirkung von Zinkstaub in neutralem Medium. Die Nebenbildung

<sup>1)</sup> Frdl. 5,101.

<sup>2)</sup> Frdl. 4,44.

<sup>3)</sup> Frdl. 4,47.

von Amino- oder Azokörpern kann vollständig unterbunden werden, wenn der Zinkstaub in der Kälte bei Gegenwart verdünnter wässriger Lösungen gewisser Ammoniaksalze zur Verwendung kommt. Diese letzteren dienen als ganz spezifische Mittel der Reaktion und bewirken die glatte Reduktion in der Kälte und in wässriger Lösung zu der Hydroxylaminverbindung. Sie erleichtern die Umsetzung des Zinkstaubes zu Zinkhydroxyd, ohne den Gang der Reduktion und die Reduktionsprodukte zu verändern, und veranlassen, dass die Reaktion, die sich unter starker Wärmeentwicklung vollzieht, in kurzer Zeit vollständig beendet ist.

Zur Ausführung der Reaktion wird das p-nitrotoluolsulfosaure Natronsalz mit wenig Chlorammonium versetzt und in der gerade nötigen Menge heissen Wassers gelöst, die heisse Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert und erkalten gelassen. Es scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab. Dieser wird der Reduktion unterworfen durch die Zugabe des Zinkstaubes, die so schnell zu geschehen hat, als es die äussere Kühlung erlaubt. Die Temperatur soll dabei 35—40° nicht überschreiten. Steigt sie höher, so ist das Eindringen von Luft zu vermeiden oder besser durch passende Vorrichtung ganz auszuschliessen, da die Gefahr einer Zerstörung der Hydroxylaminkörper durch den Sauerstoff besteht. Es ist vorteilhaft, in einer Kohlensäureatmosphäre zu reduzieren, da dann der Zinkstaub rascher zugegeben werden und die Reaktion sich dadurch viel energischer auswirken kann. In kürzester Zeit ist die Reduktion beendet, was sich durch die schnelle Abnahme der Temperatur anzeigt. Nach vollständigem Erkalten wird vom Zinkoxyd abfiltriert. Das Filtrat enthält die Sulfosäure des Hydroxylamins. Diese zeichnet sich durch ihre grosse Löslichkeit aus. Ihre Isolierung z. B. durch Aussalzen bereitet deshalb auch grösste Schwierigkeit. Es ist infolgedessen am zweckmässigsten, die Lösung der Hydroxylaminsulfosäure sofort nach dem Ansäuern in die mit dem Formaldehyd vermischte salzsaure Lösung des Amins zur Kondensation zu geben. Die Acidität der Kondensationslösung kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen variieren. Gleich nach dem Zusammengiessen färbt sich die Mischung gelb und wird schliesslich tief orange. Innert kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der Benzylidenverbindung in Form gelber Krystalle. Was das Lösungsvermögen des Kondensationskörpers anbetrifft, so zeigt sich infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von Sulfo- und Aminogruppe eine beschränkte Löslichkeit sowohl in Lauge als auch in Säure. Das

Minimum derselben liegt aber wegen der stark sauren Eigenschaften der Sulfo-Gruppe und der schwach basischen Eigenschaften der Aminogruppe in saurem Gebiet, sodass die Benzylidenverbindung in saurem Medium am wenigsten löslich ist. Die Ausbeute wird um so besser, je grösser die Konzentration der Mischung. Es bedarf mehrerer Tage Kondensationszeit, um zu einigermaßen befriedigenden Resultaten zu kommen. Nach Absaugen wird der neu erhaltene Körper mit Ammoniak aufgeköcht, wodurch der Aldehyd zur Abscheidung kommt.

Nach dem D. R. P. 105103<sup>1)</sup> gelingt es auch, in derselben Weise o-substituierte p-Aminobenzaldehyde aus m-substituierten Aminen herzustellen. Es hat sich dabei erwiesen, dass die verschiedenartigsten Substituenten wie Chlor, Hydroxyl oder Methyl die Reaktion nicht nur in keiner Weise beeinträchtigen, sondern sogar häufig erleichtern. Dementsprechend geht die Herstellung des p-Dimethylamino-o-toluyaldehyds aus Dimethyl-m-toluidin leichter vor sich. Diese Erscheinung zeigt sich ganz analog bei der glatten Bildung von Azofarbstoffen, wenn eine Methylgruppe in m-Stellung zur Aminogruppe steht<sup>2)</sup>. Es werden dadurch eine Reihenfolge der o-Substitution wegen wichtiger Aldehyde zugänglich. Das Verfahren lässt sich ganz gleich durchführen. In Erweiterung der bereits bekannten Reaktion ist es auch möglich, die Hydroxylaminsulfosäuren im Entstehungszustand mit dem Amin bei Gegenwart von Formaldehyd reagieren zu lassen. Es wird z. B. das Gemisch von Nitrotoluolsulfosäure, Amin und Formaldehyd in saurer Lösung der Reduktion unterworfen durch Eintragen eines Reduktionsmittels wie Zinkstaub, Aluminiumpulver, Eisenspäne oder durch Einwirkung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff.

Das D. R. P. 105105<sup>3)</sup> empfiehlt, den Formaldehyd zuerst mit dem Amin in Gegenwart von Säure zur Reaktion zu bringen, entsprechend den Angaben des D. R. P. 95184<sup>4)</sup> und dessen Zusatzpatenten, und erst das entstandene Aminobenzylalkoholderivat sich mit einer fertig gebildeten oder naszierenden aromatischen Hydroxylaminverbindung umsetzen zu lassen. Es scheint, dass die Durchführung der Reaktion in diesem Sinn den Tatsachen besser Rechnung trägt und die Abscheidung des Aldehyds in Form der Benzylidenverbindung erleichtert.

<sup>1)</sup> Frdl. 5,106.

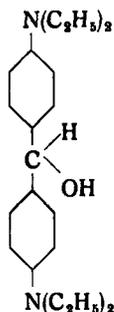
<sup>2)</sup> Vgl. diese Arbeit unter II., A., 3., d), bb) Dimethyl-m-toluidin.

<sup>3)</sup> Frdl. 5,108.

<sup>4)</sup> Frdl. 4,52.

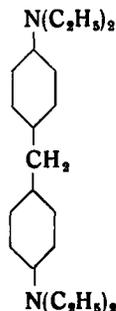
## 6. Kondensation des Diaethylanilins mit Formaldehyd zur Methanbase und Oxydation zum Hydrol.

Die Herstellung des Tetraaethyldiaminobenzhydrols:



durch Reduktion des entsprechenden Benzophenons mit Zinkstaub<sup>1)</sup>, Natrium<sup>2)</sup> oder 3%igem Natriumamalgam<sup>3)</sup> in alkoholischer Lösung hat in der Technik keine Bedeutung erlangt. Als technische Methode kommt einzig die Oxydation des entsprechenden Methankörpers in Betracht.

Tetraaethyldiaminodiphenylmethan:



lässt sich durch Einwirkung von Formaldehyd auf Diaethylanilin gewinnen. Nach 10-stündigem Erwärmen mit  $\frac{1}{2}$  Mol Formaldehyd und Salzsäure liefert Diaethylanilin die Verbindung in etwa 30%iger Ausbeute<sup>4)</sup>. Der grösste Teil der Reaktionskörper ist dabei unverändert geblieben, während ein kleiner Teil sich zum Diaethylaminobenzylalkohol umgesetzt hat. Nicht viel mehr sagen die Versuche von Votocek und Köhler<sup>5)</sup>. Die genannten lösen

<sup>1)</sup> D. R. P. 27032, Frdl. 1,75.

<sup>2)</sup> A. Klages, P. Allendorff, B. 31,1002 (1898).

<sup>3)</sup> E. Votocek, J. Köhler, B. 46,1761 (1913); W. Michler, Ch. Dupertuis, B. 9,1900 (1876).

<sup>4)</sup> J. v. Braun, O. Kruber, B. 45,2996 (1912).

<sup>5)</sup> E. Votocek, J. Köhler, 1. c., 1760.

analog dem Ansatz zur Herstellung des Tetramethyldiaminodiphenylmethans<sup>1)</sup> zwei Mol Diaethylanilin in derselben Menge konzentrierter Salzsäure, fügen nach dem Erkalten ein Mol 40%igen Formaldehyds hinzu und erwärmen während zweier Tage im kochenden Wasserbad. Nach Übersättigen mit Ammoniak und Entfernen des unumgesetzten Diaethylanilins durch Wasserdampf bleibt das Tetraaethyldiaminodiphenylmethan zurück, das schliesslich nach starker Abkühlung zum Krystallisieren kommt und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 41° schmilzt. Leider fehlt hier die Angabe der gewonnenen Menge an Methanbase. — Ganz allgemein erfolgt in jedem Fall die Bildung der Tetraaethylmethanbase schwerer als die der Tetramethylmethanbase.

Sulfanilsäure besitzt nun die Eigenschaft, die Kondensation in ganz beträchtlichem Mass zu beschleunigen. Zugesezt in Mengen von 1—2% bewirkt sie als alleiniges Kondensationsmittel eine nahezu quantitative Umsetzung des Formaldehyds mit Diaethylanilin bei Verwendung stoechiometrischer Mengen. Zur Durchführung der Reaktion wird 1 Mol Diaethylanilin mit der 1½ fachen Menge Wasser vermischt und nach Zusetzen von ½ Mol Formaldehyd in Gegenwart von 1—2 g Sulfanilsäure bis gegen 100° aufgeheizt. Nach etwa 3 Std. krystallisiert beim Erkalten der gewünschte Körper aus. Mit Wasserdampf werden die geringen noch anhaftenden Anteile von Diaethylanilin entfernt. Diese Herstellungsweise zeichnet sich vor den in der Literatur bekannten durch ihre Einfachheit aus und die in kürzerer Zeit erhaltene viel bessere Ausbeute an reinerer Methanbase.

Die Oxydation zum Hydrol geschieht in der gleichen Art wie diejenige der entsprechenden Methylverbindung<sup>2)</sup>. Die Methanbase<sup>3)</sup> wird in der gerade ausreichenden Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und in die mit Wasser stark verdünnte Lösung nach Ansäuern mit Eisessig unter Kühlung eine Bleisuperoxydpaste eingetragen, die als Oxydationsmittel den theoretischen Wirkungsgrad besitzt. In kürzester Zeit ist die Reaktion beendet. Durch Zusatz von Glaubersalz wird das Blei gefällt und aus dem Filtrat das Hydrol durch Natronlauge als graublaues Pulver abgeschieden. Die Oxydation gelingt nur befriedigend, wenn die Qualität des Bleisuperoxydes gut ist. Dieses muss so hergestellt werden, dass während des Versetzens der Bleinitrat- oder -acetatlösung mit Chlorkalklösung die Reaktion immer deutlich sauer bleibt<sup>4)</sup>. Dann ent-

<sup>1)</sup> R. Möhlau, M. Heinze, B. 3,5359 (1902).

<sup>2)</sup> R. Möhlau, M. Heinze, l. c.

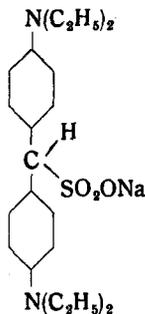
<sup>3)</sup> E. Votocek, J. Köhler, l. c., 1761.

<sup>4)</sup> Harmson, S. 190.

steht das Superoxyd in genügend feiner Verteilung. Wichtig ist auch die Reinheit der zur Oxydation gelangenden Methanbase.

Zur Reindarstellung ist es angezeigt, das Hydrol mit Natriumbisulfit reagieren zu lassen<sup>1)</sup>. Durch kurzes Aufheizen tritt eine Kondensation ein, indem die Hydroxylgruppe des Hydrols mit dem Wasserstoffatom des Bisulfits unter Bildung von Wasser austritt. Es entsteht eine Sulfosäure.

Die Konstitution dieser Säure ergibt sich nach denselben Überlegungen, die die Aldehyd- und Ketonbisulfitverbindungen<sup>2)</sup> erklären. In diesen ist der Schwefel direkt an den Kohlenstoff gebunden. Die Sulfosäure muss also folgendermassen formuliert werden:



Aldehyd- und Ketonbisulfite sind als  $\alpha$ -Oxysulfosäuren aufzufassen von der allgemeinen Formel



und als solche durch ihre geringe Beständigkeit charakterisiert, indem die Hydroxylgruppe die an das gleiche Kohlenstoffatom gebundene Sulfogruppe leicht als schweflige Säure abspaltbar macht, was oft schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Ähnlich der Hydroxylgruppe zeigt sich der Einfluss der Aminogruppe, die die Sulfogruppe ebenfalls labil macht, sofern sie am gleichen Kohlenstoffatom steht. In der hier vorliegenden Verbindung befindet sich ein Wasserstoffatom neben der Sulfogruppe am Kohlenstoffatom. Dadurch erklärt sich die grössere Existenzfähigkeit des Körpers. Erst konzentrierte Schwefelsäure oder Eisessig vermögen bei gelinder Erwärmung unter Entwicklung von schwefliger Säure das Hydrol wieder in Freiheit zu setzen.

Die British Dyestuff Corporation Ltd.<sup>3)</sup> verwendet Tetraäthyldiaminobenzhydrol zur Kondensation mit 2,7-Naphthalindi-

<sup>1)</sup> H. Weil, B. 27,1405 (1894).

<sup>2)</sup> F. Raschig, B. 59,859 (1926); A. 448,265 (1926); B. 61,179 (1928).

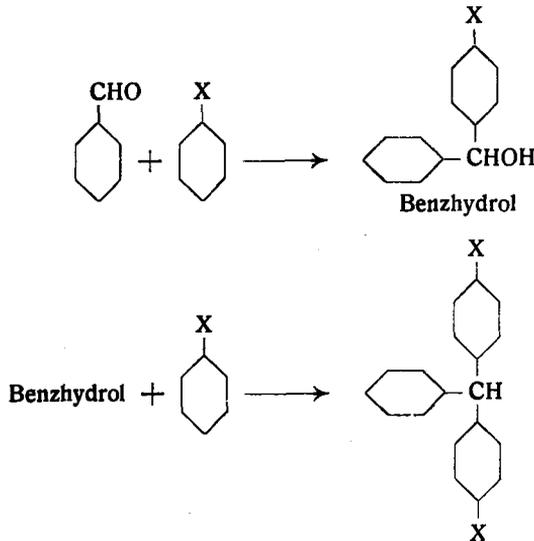
<sup>3)</sup> E. P. 287995, C. 1928, II 396; Anmeldung B. 134744 zum D. R. P. vom 27. Juni 1929.

sulfosäure und oxydiert die so gebildete Leukobase zum Triaryl-methanfarbstoff. Sie gewinnt das Hydrol durch Oxydation des Methankörpers mit Bleisuperoxyd, fällt das Blei als Sulfat, filtriert und versetzt das Filtrat mit dem Natriumsalz der 2,7-Naphthalindisulfosäure. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich das Hydrol als 2,7-Naphthalindisulfonat aus. Das Produkt wird getrocknet und zur Überführung in die Leukobase in Monohydrat erhitzt.

### B. Triphenylmethanfarbstoffe.

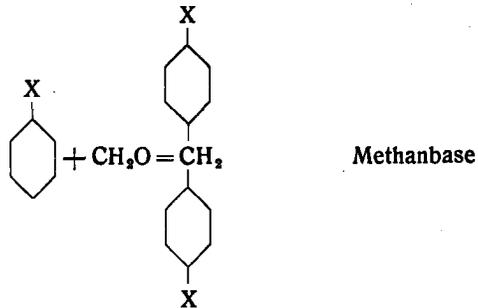
Die Triphenylmethanfarbstoffe werden grösstenteils auch heute noch nach den ursprünglichen Methoden hergestellt. Die Konstitutionsaufklärung des Fuchsins durch Fischer hat einen Einblick in die Bildungsreaktion ermöglicht und damit neue Wege zur Synthese gewiesen.

Die älteste Methode ist die Benzaldehydsynthese. Primäre, sekundäre und tertiäre aromatische Amine, die eine unbehinderte p-Stellung besitzen, vermögen sich mit Benzaldehyd und vielen Substitutionsprodukten desselben zu vereinigen unter Bildung von Triphenylmethanderivaten. Ein mehrstündiges Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von verdünnter Mineralsäure als Kondensationsmittel führt in den meisten Fällen zur quantitativen Umsetzung. Die Kondensation erfolgt in zwei Stufen. Zuerst tritt das Mol Aldehyd mit dem ersten Mol der Base zu einem Benzhydrol zusammen, das mit dem zweiten Mol Base zu Ende reagiert:

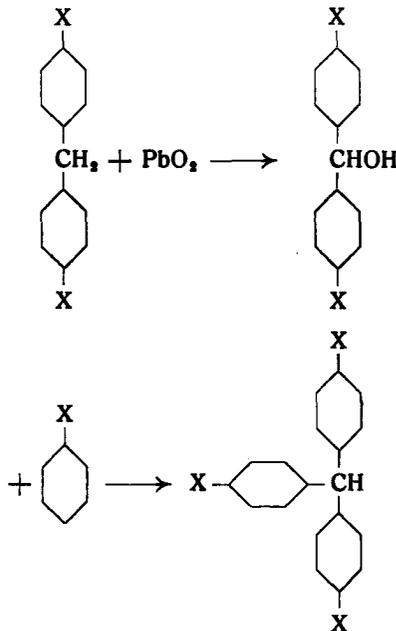


Die beiden Reaktionsstufen lassen sich nicht auseinanderhalten. Es ist dabei gleichgültig, ob ein fertiger oder erst während der Reaktion aus einem substituierten Toluol erzeugter Aldehyd zur Verwendung kommt.

Ein anderes Verfahren ist die Benzhydrolsynthese. Zuerst wird ein Diphenylmethanderivat hergestellt durch Einwirkung von Formaldehyd auf die aromatische Base:



Die Oxydation der Methanbase führt zum Benzhydrol, das nach Kondensation mit einem weiteren Mol Amin den Triphenylmethankörper liefert:



Die Benzhydrolerivate zeichnen sich durch eine solche Reaktionsfähigkeit aus, dass sie sich schon in verdünnter wässriger

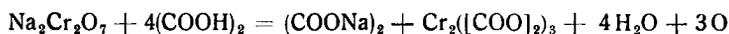
Lösung bei Gegenwart von wenig Mineralsäure mit aromatischen Basen kondensieren. Das Verfahren hat den grossen Vorteil, dass sich danach auch Sulfo-, Nitro-, Oxy- und Carboxylderivate nicht nur des Benzols, sondern auch des Naphthalins bilden lassen; die Kondensation verläuft allerdings bei weniger einfachen Verbindungen etwas schwerer und bedarf konzentrierterer Mineralsäure als Kondensationsmittel.

Es ist nicht nötig, das Benzhydrol als solches zu isolieren. Die Bildung des Triphenylmethanderivates gelingt auch durch gemeinsame Oxydation einer Diaminodiphenylmethanbase mit einem Amin<sup>1)</sup>. Als Oxydationsmittel dienen  $\text{CrO}_3$ , Nitrobenzol, Eisensalze, Arsensäure u.a.m. Dieser Weg ist weniger allgemein anwendbar, übertrifft aber vielfach die zuerst genannte Methode an Einfachheit und besserer Ausbeute.

Die nach der Benzaldehyd- oder Benzhydrolsynthese erhaltenen Triphenylmethanderivate werden durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt. Technisch geschieht dies fast ausschliesslich mit Bleisuperoxyd, das in feiner Verteilung unter Kühlung in die wässrige Lösung bei Gegenwart von Salzsäure zugegeben wird und so eine fast quantitative Farbstoffbildung bewirkt. Es hat sich nun gezeigt, dass sich Natriumbichromat in Verbindung mit Oxalsäure auch als gutes Oxydationsmittel bewährt. Die Oxydation erfolgt augenblicklich bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Ausführung werden verwendet

auf 1 Mol Leukobase	$\frac{1}{3}$ Mol Natriumbichromat,
auf 1 Mol Leukobase	$\frac{1}{2}$ Mol Oxalsäure,
auf $\frac{1}{3}$ Mol Natriumbichromat	$\frac{4}{3}$ Mol Oxalsäure,

entsprechend der Gleichung:



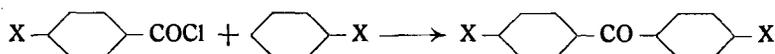
Wird die Oxalsäure in geringerer Menge zugegeben oder teilweise durch eine andere Säure wie Essigsäure ersetzt, so gelingt die Oxydation nicht. Die angegebenen Ansätze müssen eingehalten werden, um mit Erfolg oxydieren zu können. Ein Überschuss an Oxalsäure schadet dagegen nichts. Die Reaktionsweise zeichnet sich durch ihre Einfachheit aus, indem nach erfolgter Oxydation der Farbstoff sofort mit Kochsalz abgeschieden werden kann, ohne zuvor das Metall auszufällen, was die Bleisuperoxyd-oxydation stets erfordert.

<sup>1)</sup> D. R. P. 62339, Frdl. 3,117.

Kern und Caro haben das Phosgen der Synthese der Triphenylmethanfarbstoffe zugänglich gemacht und gezeigt, dass die Umsetzung mit tertiären aromatischen Aminen in drei auch technisch voneinander trennbaren Phasen erfolgt. Zunächst entsteht in der Kälte aus je einem Mol der Reaktionskörper ein p-Carbonsäurechlorid:



Dieses reagiert in der Wärme mit einem zweiten Mol Base zu einem Benzphenonderivat:



Die Reaktion mit dem dritten Mol Base erfolgt in der Hitze erst in Anwesenheit eines Kondensationsmittels wie Phosphoroxychlorid, Zinkchlorid oder ähnlich wirkender Chloride und etwas Toluol als Lösungs- und Verdünnungsmittel. Es bilden sich so direkt die Farbstoffsalze.

Dieses Verfahren hat keine allgemeine technische Bedeutung mehr und kommt nur noch in speziellen Fällen zur Anwendung, wie für die Herstellung von Krystallviolett, Aethylviolett, Viktoria-blau, Säureviolett u.a.m. Die Einführung des Formaldehyds in die Technik und die dadurch ermöglichte bequeme Bildung der Methanbasen und deren Oxydationsprodukte bringt es mit sich, dass den Benzhydrolkondensationen grössere Wichtigkeit zukommt. Zudem lassen sich danach dieselben Produkte gewinnen.

Nach der Heumannschen Synthese<sup>1)</sup> scheint sich als Zwischenprodukt das Chlorid des Michlerschen Ketons zu bilden, das nach der Umsetzung mit einer tertiären Base direkt zu einem Triphenylmethanfarbstoff führt. Die Reaktion besteht in der Wechselwirkung zwischen Aluminiumchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und einem tertiären Amin und verläuft sehr wahrscheinlich in der Weise, dass zwei Mol der tertiären Base in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Tetrachlorkohlenstoff ein Ketochlorid liefern, das sich sofort mit einem dritten Mol der tertiären Base zum Farbstoff kondensiert<sup>2)</sup>.

Neben diesen Methoden gibt es noch eine Reihe anderer, die technisch aber keinen Wert haben.

<sup>1)</sup> D. R. P. 66511, Frdl. 3,102.

<sup>2)</sup> H. E. Fierz, H. Koechlin, Helv. 1,219 (1918).

Saure Triphenylmethanfarbstoffe werden allgemein hergestellt durch Sulfuration der fertigen Farbstoffe oder deren Leukobasen, einfacher jedoch noch dadurch, dass zur Kondensation zur Leukobase Körper gelangen, die schon Sulfogruppen enthalten, entweder im Kern des Benzols oder in den Alkylen der Aminogruppe wie im Benzylrest.

### 1. Farbstoffe mit einer ortho-ständigen Methylgruppe.

Alkylierte Diaminobenzhydrole vermögen in Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie konzentrierte Schwefelsäure, nach der Patentschrift 58969<sup>1)</sup> direkt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphthalin oder deren höheren Homologen, Leukoverbindungen einzugehen, die durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden. Die Vereinigung der genannten Hydrole mit den Kohlenwasserstoffen erfolgt jedoch nicht zu gleichen Molekülen beider Komponenten, sondern immer in einem anderen Verhältnis, manchmal als Haupt-, manchmal als Nebenreaktion. Es bilden sich so Leukokörper, die bei der Oxydation Farbstoffe dunklerer Nuance liefern. Wahrscheinlich setzen sich 2 Moleküle Hydrol mit 1 Molekül Kohlenwasserstoff um. Werden aber die Kohlenwasserstoffe durch deren Sulfosäuren ersetzt und diese mit den alkylierten Diaminobenzhydrolen kondensiert, so werden günstigere Resultate erzielt. Es tritt dann die Vereinigung derart ein, dass auf 1 Molekül der einen 1 Molekül der anderen Komponente kommt. Es entstehen dabei einheitliche Produkte. In Ergänzung der Erklärung dieser Patentschrift stellt das D. R. P. 178769<sup>2)</sup> das m-Xylol als ganz abweichend hin. Unter gewissen Bedingungen vereinigt sich auffallenderweise dieser Kohlenwasserstoff in einheitlicher Reaktion im Verhältnis gleicher Moleküle mit alkylierten Benzhydrolen zu Leukobasen, die durch Oxydation in alkalische, grüne Farbstoffe übergehen. Die Kondensation geschieht entweder in konzentrierter Schwefelsäure bei 0—10° oder in 65 %iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Eine Sulfuration des m-Xylols ist dabei nicht zu befürchten<sup>3)</sup>. Die Umsetzung geht aber nicht sehr gut und führt zum Teil zu recht unbefriedigenden Resultaten.

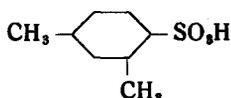
<sup>1)</sup> Frdl. 3,124.

<sup>2)</sup> Frdl. 8,198.

<sup>3)</sup> A. Reuter, Chem. Ztg. 13,830 (1889).

Viel leichter reagiert auch *m*-Xylol in Form seiner Sulfosäure. In diesem Sinn sprechen auch zwei andere Patente, einerseits das D. R. P. 87176<sup>1)</sup>, ein Verfahren zur Herstellung eines blaugrünen alkaliechten Farbstoffes durch Kondensation der *m*-Toluolsulfosäure mit Tetramethyldiaminobenzhydrol und nachherige Oxydation, andererseits das D. R. P. 128086<sup>2)</sup>, eine Methode zur Gewinnung eines grünblauen alkaliechten Wollfarbstoffes durch Kondensation der *p*-Toluolsulfosäure mit Tetramethyl-(oder Tetraäthyl-)diaminobenzhydrol, Überführung der Leukomonosulfosäure in die Disulfosäure und nachherige Oxydation.

Beim Lösen des *m*-Xylols in rauchender Schwefelsäure entsteht immer nur eine Monosulfosäure, und zwar neben geringen Mengen der 1,3,2-Xylolsulfosäure in der Hauptsache die 1,3,4-Xylolsulfosäure<sup>3)</sup>:



Die 1,3,2,4-*m*-Xyloldisulfosäure bildet sich erst nach Erhitzen des *m*-Xylols mit etwa der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 150°<sup>4)</sup>, oder ausgehend von der 1,3,4-*m*-Xylolsulfosäure durch Erhitzen von 3 Teilen der Monosulfosäure mit 4 Teilen Chlorsulfosäure auf 150°<sup>5)</sup>.

Wird *m*-Xylol in Monohydrat bei etwa 10–15° gelöst, so entsteht also die 1,3,4-*m*-Xylolsulfosäure. Soll die Sulfosäure zur Kondensation kommen, so ist es nicht nötig, sie zu isolieren. Zweckmässiger wird direkt die schwefelsaure Lösung mit dem Hydrol, in unserem Fall dem Tetraäthyldiaminobenzhydrol, versetzt und zur Kondensation erwärmt. Das Hydrol kann in Form seiner Bisulfitverbindung zugegeben werden. In der monohydratischen Lösung erfährt die Additionsverbindung sofort eine Spaltung unter Regeneration des freien Hydrols und Entwicklung schwefliger Säure. Die gebildete Leukomonosulfosäure ist durch ein geringes Lösungsvermögen charakterisiert und lässt sich ohne weiteres auf Zusatz von Natronlauge als Natriumsalz abscheiden. Zur Oxydation wird der Körper in 50%iger Essigsäure gelöst und bei gewöhn-

<sup>1)</sup> Frdl. 4,213.

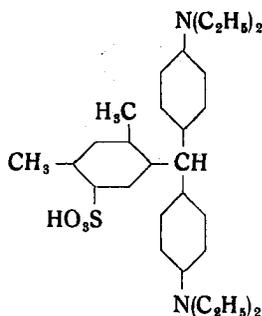
<sup>2)</sup> Frdl. 6,259.

<sup>3)</sup> O. Jacobson, A. 184,188 (1876); B. 10,1015 (1877); B. 11,19 (1878).

<sup>4)</sup> R. Wischin, B. 23,3113 (1890).

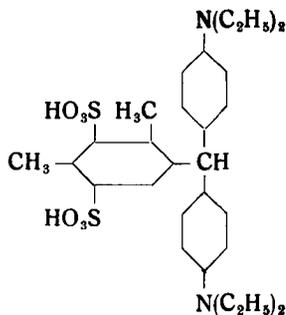
<sup>5)</sup> E. Pfannenstiehl, J. pr. Ch. (2) 46,152 (1892).

licher Temperatur mit Natriumbichromat und Oxalsäure versetzt. Es entsteht ein bläustichig grüner Farbstoff, der mit Kochsalz ausgesalzen werden kann. Er zeichnet sich durch seine Unempfindlichkeit gegen Soda und Ammoniak aus. Die bläuliche Nuance des Grüns erklärt, in welcher Weise die Kondensation zwischen der m-Xylolsulfosäure und dem Tetraaethyldiaminobenzhydrol stattgefunden hat. Befände sich im Molekül überhaupt keine zum Methankohlenstoffatom o-ständige Gruppe, so müsste ein reines Grün vorliegen. Wäre eine Sulfogruppe in o-Stellung eingetreten, so hätte sich ein Blau bilden müssen. Der Farbton liegt nun in der Mitte zwischen Grün und Blau, eine Stufe, wie sie nur von einer Methylgruppe in o-Stellung hervorgerufen werden kann. Der Leukobase kommt also folgende Formel zu:



Der Farbstoff ist sehr wenig löslich in Wasser und kann infolgedessen nur unter Berücksichtigung bestimmter Vorsichtsmassregeln auf Wolle ausgefärbt werden. Er besitzt ein grosses Egalisiervermögen.

Es hat sich im weiteren gezeigt, dass die Leukomonosulfosäure aus m-Xylolsulfosäure und Tetraaethyldiaminobenzhydrol sich leicht in eine Disulfosäure überführen lässt durch Behandeln mit 30%igem Oleum bei 20–22°. Aus der Oxydation der Disulfosäure geht ein grünblauer, gegen Soda und Ammoniak beständiger Farbstoff hervor, der eine gute Löslichkeit hat und in der Nuance gegenüber dem vorigen um wenig nach Gelb verschoben ist. Der Eintritt der zweiten Sulfogruppe hat einzig in der m-Stellung des Xylolkernes erfolgen können. Die Besetzung der o-Stellung hätte ein Blau bedingt, und eine Sulfuration eines der Phenylkerne ist unter den genannten Bedingungen nicht möglich, entspricht zudem nicht den Erfahrungstatsachen. Die Leukobase der Disulfosäure muss folgendermassen formuliert werden:



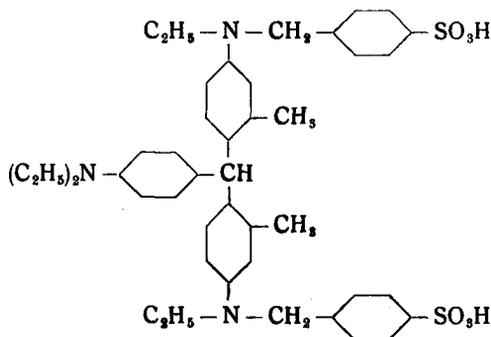
## 2. Farbstoffe mit zwei ortho-ständigen Methylgruppen.

Derartige Farbstoffe lassen sich durch Kondensation eines Moleküls p-Dialkylaminobenzaldehyds mit zwei Molekülen Methyl- oder Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure und nachfolgende Oxydation der entstandenen Leukodisulfosäure herstellen. Der Aldehyd und das Natronsalz der Sulfosäure werden nach den Angaben des D. R. P. 125134<sup>1)</sup> in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und zwar am besten in einer 10—11%igen Säure, am Rückflusskühler auf etwa 110° erhitzt. Es ist vorteilhaft, die Schwefelsäure in einer etwas grösseren Menge zu verwenden, als die Patentschrift angibt. Dies erlaubt eine vollständigere Lösung und damit eine bessere Durchmischung der Reaktionskörper. Nach 24-stündigem Erhitzen hat sich in der Regel die Kondensation grösstenteils vollzogen. Die gebildete Leukodisulfosäure wird nach Übersättigen der Reaktionsmasse mit Natronlauge als neutrales Natronsalz abgeschieden. In gewissen Fällen ist es jedoch nötig, die Komponenten länger aufeinander einwirken zu lassen, um eine vollständige Kondensation zu erreichen. Das betrifft vor allem die Methyl-derivate. Während p-Diaethylaminobenzaldehyd und Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure sich in 24-stündiger Reaktionszeit zu 100% umsetzen, liefern derselbe Aldehyd und Methylbenzyl-m-toluidinsulfosäure in der gleichen Zeit die entsprechende Leukobase nur in 91%iger Ausbeute. p-Dimethylaminobenzaldehyd und Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure reagieren in 24 Stunden zu 89% und p-Dimethylaminobenzaldehyd und Methylbenzyl-m-toluidinsulfosäure sogar nur zu 80%. Wir sehen daraus, dass die Aethyl-derivate gewisse Eigenschaften besitzen, die es ihnen ermöglichen, leichter

<sup>1)</sup> Frdl. 6,258.

Kondensationen einzugehen. Je mehr Aethyl- und je weniger Methylreste als Alkyle die zur Kondensation gelangenden Verbindungen, und zwar in erster Linie die p-Aminobenzaldehyde, enthalten, um so leichter und vollständiger erfolgt die Vereinigung zur Leukobase.

Zur Veranschaulichung möge die Formel einer der Leukobasen folgen:



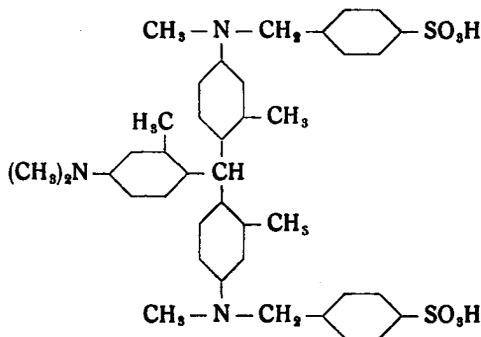
Zur Überführung in den Farbstoff wird die Leukobase in der zehnfachen Menge 50%iger Essigsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit den wässrigen Lösungen der berechneten Menge Oxalsäure und Natriumbichromat versetzt. Der Farbstoff bildet sich momentan. Es hat sich gezeigt, dass Bichromat in 25%igem Überschuss verwendet werden muss, um einen vollwertigen Farbstoff zu geben. Der Grund dazu liegt vielleicht darin, dass z. T. auch Benzylreste der Oxydation anheimfallen. Die tiefblaue Farbstofflösung wird mit Wasser aufs doppelte Volumen verdünnt und der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt.

Alle diese Farbstoffe stellen in reinem Zustand rotbraune, metallisch glänzende Pulver dar. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit tiefblauer Farbe. Die wässrigen Lösungen werden von Soda, Ammoniak und Lauge nicht angegriffen. Die Farbstoffe egalieren sehr gut auf Wolle, und die Ausfärbungen zeichnen sich durch eine hervorragende Alkaliechtheit aus. Sogar gegen Lauge in der Hitze sind sie unempfindlich. Was die Nuance anbelangt, so hat sich ergeben, dass das dem Benzylrest benachbarte, an dem gleichen Stickstoffatom anhaftende Alkyl praktisch keinen Einfluss ausübt. Massgebend ist vor allem der Aldehyd. Es ist z. B. gleichgültig, ob Methyl- oder Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure mit p-Diaethylaminobenzaldehyd kondensiert wird. Spektroskopisch lassen sich die beiden Farbstoffe nicht unterscheiden.

Unsere Untersuchungen führen im weiteren dazu, dass in diese Gruppe das im Handel bekannte Brillantwollblau FFR gehört, und zwar stellt dieses die Kombination aus p-Diaethylaminobenzaldehyd und Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure dar. An sich wäre nach unseren Beobachtungen für das betreffende Produkt auch die Methylbenzyl-m-toluidinsulfosäure in Verbindung mit dem eben genannten Aldehyd möglich. Die leichtere Kondensationsfähigkeit der Aethylderivate veranlasst uns aber anzunehmen, dass die Technik den Farbstoff aus den zuerst angegebenen Komponenten aufbaut.

### 3. Farbstoffe mit drei ortho-ständigen Methylgruppen.

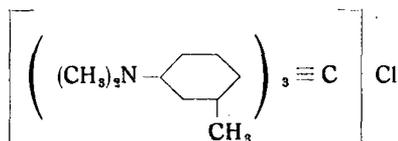
Weniger gut geht die Herstellung der Farbstoffe mit drei o-ständigen Methylgruppen durch Kondensation eines Moleküls p-Dialkylamino-o-toluylaldehyds mit zwei Molekülen Methyl- oder Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure. Die Vereinigung der Körper erfolgt in einer 10—11%igen Schwefelsäure bei etwa 110°, es entsteht die entsprechende Leukodisulfosäure, die sich als neutrales Natronsalz isolieren lässt. Die dritte o-ständige Methylgruppe erschwert die Reaktion und bedingt die schlechtere Umsetzung. Es bilden sich Leukobasen von der folgenden Form:



Grosse Schwierigkeit bereitet die Oxydation der so erhaltenen Leukobase mit Natriumbichromat und Oxalsäure. Praktisch gelingt sie sozusagen nicht, offenbar infolge einer sterischen Hinderung durch die dritte o-ständige Methylgruppe. Es ist jedoch möglich, sie in kleiner Umsetzung zu bewirken.

Die Farbstoffe weisen ein etwas grünlicheres Blau auf als diejenigen, die nur zwei o-ständige Methylgruppen enthalten. Farbtechnisch und chemisch verhalten sie sich genau wie diese. Die beiden Farbstoffe, die aus p-Dimethylamino-o-toluylaldehyd und einerseits Methyl-, andererseits Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure hergestellt werden, können spektroskopisch nicht auseinandergehalten werden, da sie aus demselben Aldehyd gebildet sind.

Eine Möglichkeit, Triphenylmethanfarbstoffe mit drei o-ständigen Methylgruppen zu gewinnen, bietet unter anderen auch die Heumannsche Synthese. Unter den Alkylderivaten des Anilins nimmt das Dimethyl-m-toluidin eine Ausnahmestellung ein, indem daraus der entsprechende Triphenylmethanfarbstoff sehr leicht entsteht. Die m-ständigen Methylgruppen, die im Farbstoffmolekül in o-Stellung zum Methankohlenstoffatom zu stehen kommen, begünstigen die Umsetzung beträchtlich<sup>1)</sup>. Das gilt ganz analog bei der glatten Kupplung zu Azofarbstoffen<sup>2)</sup>. — Zur Synthese des Farbstoffes wird Dimethyl-m-toluidin mit Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht, zu der dunkelbraunen flüssigen Masse bei 30° Tetrachlorkohlenstoff gerührt und daraufhin nochmals die Hälfte der vorher angewendeten Menge an Dimethyl-m-toluidin zugesetzt. Nach einstündigem Erwärmen auf 150° wird die Masse in Wasser gegossen und aufgekocht, nach Alkalisichmachen das unveränderte Dimethyl-m-toluidin mit Wasserdampf abgetrieben, die hinterbleibende Farbbase in verdünnter Salzsäure gelöst und der Farbstoff mit Chlorzink gefällt. Das erhaltene Produkt:



das während des Krieges als Setoblau VE der Firma J. R. Geigy & Co. A.-G. in den Handel gekommen ist, stellt ein schön reines Blau dar und besitzt dieselben Echtheitseigenschaften gegenüber Alkali wie die vorher genannten blauen Farbstoffe mit drei o-ständigen Methylgruppen. Zum Unterschied von diesen enthält der Farbstoff an Stelle der zwei Sulfobenzylreste zwei Methylgruppen. Gleichwohl bleibt die Nuance im grossen und ganzen genommen dieselbe.

<sup>1)</sup> H. E. Fierz, H. Koechlin, *Helv.* 1, 219 und 225 (1918).

<sup>2)</sup> Vgl. diese Arbeit unter II., A., 3., d), bb) Dimethyl-m-toluidin.

### III. Experimenteller Teil.

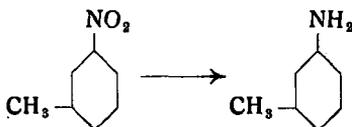
#### A. Ausgangskörper.

##### 1. meta-Nitrotoluol.

Es steht uns ein technisches Produkt der „Silesia“, des Vereins chemischer Fabriken, zur Verfügung, das nach Angaben der Firma 75 % an m-Nitrotoluol enthalten soll. Dieses wird im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen unter Verwendung einer 2,1 m hohen, in einen Dephlegmator ausmündenden Fraktionierkolonne, die auch die Trennung der isomeren Chlornitrotoluole (1, 2, 4- von 1, 2, 6- und 1, 2, 4- von 1, 3, 4-) gestattet<sup>1)</sup>. Durch Abkühlung des Dephlegmators sorgt man dafür, dass auf einen übergehenden Tropfen etwa 15—20 Tropfen in die Kolonne zurückfließen. Zwischen 95 und 100° bei 12 mm Druck werden 45 % eines Gemisches erhalten, das nicht erstarrt. Zwischen 100 u. 103° unter demselben Druck gehen 44 % in einer Fraktion über, die bei 3° prachvoll krystallisiert. Dieses Produkt wird bei 10° in einer Porzellan zentrifuge zentrifugiert und zeigt einen Schmelzpunkt von 16,2°. Die Flüssigkeit, die zuerst übergegangen und diejenige, die abgeschleudert worden ist, wird noch einmal bei 12 mm Druck destilliert, die Fraktion von 100—103° aufgefangen, ausgefroren und zentrifugiert. Auf diese Weise lassen sich aus einem Kilogramm 44 % reines m-Nitrotoluol mit dem Schmelzpunkt 16,2° gewinnen. 56 % eines Gemisches, das als flüssiges Produkt in die Fabrikation zurückgelangt, muss eventuell noch einmal nitriert und kann als flüssiges Nitro-(Dinitro-)toluol verkauft werden. Ein derartiges Produkt wird immer stark von Sprengstoff-Fabriken gesucht.

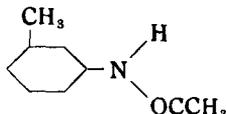
<sup>1)</sup> Vgl. Diss. L. Gindraux, E. T. H. 1929.

## 2. meta-Toluidin.



Zur Ausführung der Reduktion des m-Nitrotoluols zu m-Toluidin<sup>1)</sup> dient ein eiserner Reaktionskessel, der mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist. In den Apparat gibt man 200 g feine Eisenspäne, 300 g Wasser und 20 ccm konzentrierte Salzsäure und kocht die Mischung während 10 Minuten, wodurch das Eisen angeätzt wird. Innert  $\frac{3}{4}$  Stunden tropfen nun unter stetem raschen Rühren bei Kochtemperatur 137 g m-Nitrotoluol hinzu. Unter starker Erhitzung wird der Nitrokörper reduziert und das Eisen zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oxydiert. Man kocht so lange, bis das in dem Kühler herablaufende Destillat farblos ist. Nach Zugabe von 15 g Soda zu der Reduktionsflüssigkeit wird das m-Toluidin mit Wasserdampf übergetrieben und aus der wässrigen Lösung mit Kochsalz vollständig abgeschieden. Nach mehrstündigem Stehen wird im Scheidetrichter getrennt und das m-Toluidin über freier Flamme destilliert. Es zeigt einen Siedepunkt von  $198^\circ$ . Die Ausbeute beträgt 91 g, entsprechend 85 % der Theorie.

## Acet-meta-toluidid.



21,5 g m-Toluidin werden mit 24,5 g Essigsäureanhydrid vermischt, umgerührt und stehen gelassen. Unter erheblicher Wärmeentwicklung findet die Reaktion statt. Nach Abkühlung wird die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen, worauf das Acetylprodukt ausfällt und sich nach mehr oder weniger langer Bearbeitung in Krystallen abscheidet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser besitzt das Derivat einen Schmelzpunkt von  $66^\circ$  (unkorr.). Dieser verglichen mit den in der Literatur angegebenen [ $66^\circ$ <sup>2)</sup>,  $65,5^\circ$ <sup>3)</sup> und  $64^\circ$ <sup>4)</sup>] spricht für die Reinheit der Acetylverbindung.

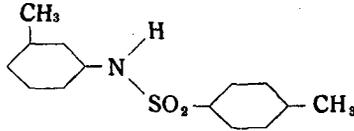
<sup>1)</sup> H. E. Fierz, G. O. d. F., S. 65.

<sup>2)</sup> H. J. Slijper, C. 1908, II 1426.

<sup>3)</sup> H. Skraup, E. Philippi, M. 32,366 (1911).

<sup>4)</sup> J. Gasopoulos, B. 59,2187 (1926).

## Sulfamid des meta-Toluidins.



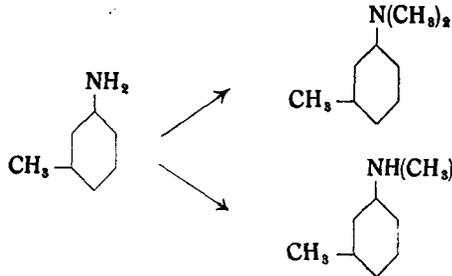
21,5 g m-Toluidin werden bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Sodalösung mit 32 g p-Toluolsulfochlorid versetzt und unter kräftigem Rühren zur Reaktion gebracht. Sobald die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat und noch alkalische Reaktion vorliegt, wird das Gemisch in konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Dabei geht die nicht umgesetzte Base in Lösung, während das Sulfamid sich abscheidet und schliesslich krystallisierte Form annimmt. Das Derivat zeigt nach Umkrystallisieren aus 70 %igem Alkohol einen Schmelzpunkt von 112,5° (unkorr.) [Reverdin und Crépieux<sup>1)</sup> geben denselben bei 114° an]. Analyse:

berechnet: N 5,36 % S 12,26 %

gefunden: N 5,53 % S 12,39 %

## 3. Monomethyl- und Dimethyl-meta-toluidin.

## a) Methylierung des m-Toluidins mit Methylalkohol.



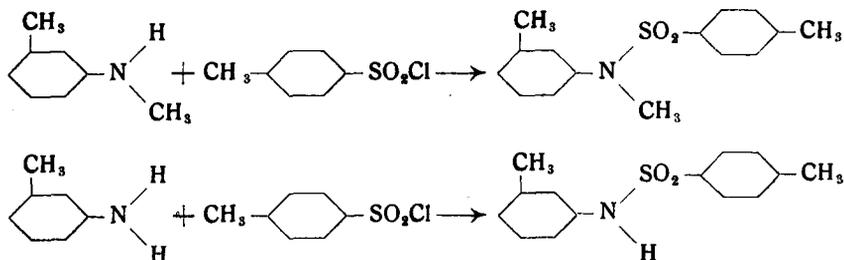
In einem eisernen Autoklav werden 107 g m-Toluidin mit 105 g reinem Methylalkohol und 9 g Monohydrat gemischt entsprechend den Angaben von Fierz<sup>2)</sup>. Nach Verschliessen des Apparates wird im Verlauf von 1—2 Stunden auf 215° geheizt. Der Druck steigt dabei auf 35 Atmosphären. Während 6 Stunden werden diese Bedingungen beibehalten. Nachher lässt man abkühlen, versetzt das Gemisch mit 25 g 30 %iger Natronlauge und erhitzt noch einmal während 5 Stunden im Autoklav auf 170°, um

<sup>1)</sup> F. Reverdin, P. Crépieux, B. 35,1441 (1902).

<sup>2)</sup> H. E. Fierz, G. O. d. F., S. 111.

die teilweise gebildeten Sulfoammoniumbasen zu zersetzen. Der Autoklavinhalt wird darauf in einen Scheidetrichter gebracht, die die Basen enthaltende ölige Schicht abgetrennt und destilliert. Die Ausbeute beträgt 130 g.

Zur Isolierung der verschieden alkylierten Basen wird das Gemisch der Behandlung mit p-Toluolsulfochlorid unterworfen:



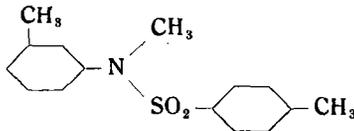
Man verrührt das Öl kräftig auf dem Wasserbad in Gegenwart von Sodalösung mit dem Sulfochlorid. Die Menge Soda soll so bemessen sein, dass sie sämtliche bei der Umsetzung sich bildende Salzsäure zu binden und gleichzeitig die alkalische Reaktion aufrecht zu erhalten vermag. Die Entwicklung von  $\text{CO}_2$  gibt dann Aufschluss über den Verlauf der Reaktion, der bei entsprechender Anordnung der Apparatur gut verfolgt werden kann. Die Reaktion ist beendet, sobald auf erneuten Zusatz von Sulfochlorid keine  $\text{CO}_2$ -Entwicklung mehr eintritt. Schliesslich entsteht ein zähflüssiges Öl, bestehend aus der unveränderten tertiären Base, dem Sulfamid der sekundären und eventuell primären Base und dem unumgesetzten p-Toluolsulfochlorid. Durch Übersättigen des Reaktionsproduktes mit konzentrierter Salzsäure geht die tertiäre Base in Lösung, während das Gemisch der Sulfamide und des unveränderten p-Toluolsulfochlorids fest wird und krystallisiert. Es wird abgenutscht und aus dem Filtrat mit Natronlauge das reine Dimethyl-m-toluidin ausgefällt. Nach Abtrennen im Scheidetrichter wird dieses destilliert, es geht unter gewöhnlichem Druck bei 205—206° über und im Vakuum von 13 mm Hg bei 91°. Erhalten werden 100 g Dimethyl-m-toluidin.

Den Nutschenrückstand, der neben den Sulfamiden noch etwas p-Toluolsulfochlorid enthält, versetzt man mit 1 Liter Wasser und soviel Natronlauge, bis Alkali im Überschuss vorliegt, was zweckmässig aus der Entfärbung von Auraminpapier ersichtlich ist. Zur Zerstörung des Sulfochlorids kocht man unter ständiger Beobachtung der alkalischen Reaktion und fügt, wenn nötig, noch

Natronlauge hinzu. Es ist unerlässlich, den Rückstand, d. h. bei dieser Temperatur das Öl, gut durchzurühren, um eine vollständige Einwirkung zu erreichen. Wird ein weiterer Zusatz von Lauge überflüssig, und ist der charakteristische Geruch des Sulfochlorids verschwunden, so lässt man abkühlen und erstarren. In Lösung befinden sich dann als Natronsalz die p-Toluolsulfosäure und das Sulfamid der primären Base, während das Sulfamid der sekundären Base im Rückstand krystallisiert ist. Es wird abgenutscht und aus dem Filtrat durch Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure das Sulfamid der primären Base abgeschieden. Entstanden sind 55 g Sulfamid der sekundären, entsprechend 24,2 g Monomethyl-m-toluidin, und 2,5 g Sulfamid der primären Base, entsprechend 1 g m-Toluidin. Die Berechnung der Umsetzung ergibt, dass 1 % m-Toluidin unverändert geblieben ist, 20 % haben zu Monomethyl- und 79 % zu Dimethyl-m-toluidin reagiert.

In einem zweiten Versuch werden nochmals dieselben Mengen angesetzt. Der Druck steigt jedoch zum Unterschied von vorher bis auf 40 Atmosphären. Nach 6 Stunden Reaktionsdauer bei 215° wird in genau derselben Weise aufgearbeitet. Unter diesen Bedingungen haben sich 3,3 g Monomethyl- und 130 g Dimethyl-m-toluidin gebildet. m-Toluidin hat also zu 2,7 % Monomethyl- und zu 97,3 % Dimethyl-m-toluidin geliefert.

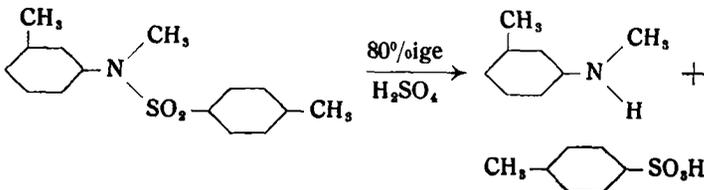
Die Sulfamide lassen sich nach Auswaschen mit Lauge und Säure leicht aus 70 %igem Alkohol umkrystallisieren und zeichnen sich durch ihre schöne krystallisierte Form aus. Das Sulfamid der sekundären Base zeigt einen Schmelzpunkt von 59° (unkorr.).



Analyse:

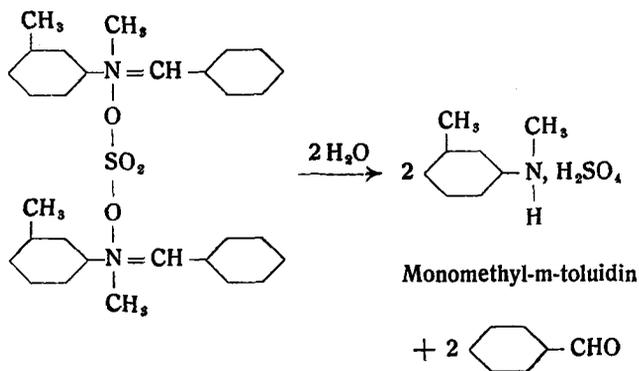
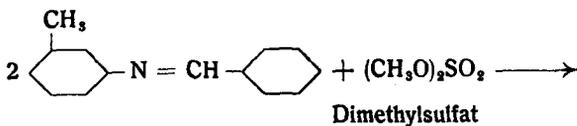
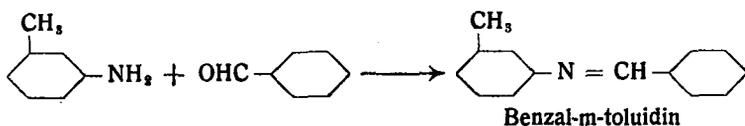
berechnet: N 5,09 % S 11,63 %  
 gefunden: N 5,10 % S 11,51 %

Verseifung des Sulfamids.



137,5 g Sulfamid werden mit 420 g 80 %iger Schwefelsäure vermischt und unter Rühren auf 135—150° geheizt. Sobald diese Temperatur erreicht wird, tritt Lösung ein, und gleichzeitig geht die Verseifung vor sich. Eine kleine Probe der Reaktionsmasse, verdünnt mit Wasser, liefert auf Zusatz von Lauge eine Fällung, die deutlich den Geruch der freien sekundären Base wahrnehmen lässt. In Säure löst sich der Niederschlag bis auf eine kleine Trübung auf, die durch die Gegenwart des gebildeten Sulfons hervorgerufen wird. Nach einer guten halben Stunde lässt man abkühlen. Dabei erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von schimmernden Krystallen, die die freie p-Toluolsulfosäure darstellen. Durch Verdünnen mit Wasser gehen die Krystalle in Lösung, und durch Zusatz von Natronlauge wird das Monomethyl-m-toluidin abgeschieden. Die wässrige Flüssigkeit ist getrübt, zum Teil durch die anwesenden Sulfone. Nach Abtrennen im Scheidetrichter wird die sekundäre Base destilliert. Sie geht über unter gewöhnlichem Druck bei 204—205°, im Vakuum von 13 mm Hg bei 91°. Erhalten 46 g, entsprechend 76 % Ausbeute.

*b) Methylierung des Benzal-m-toluidins mit Dimethylsulfat.*

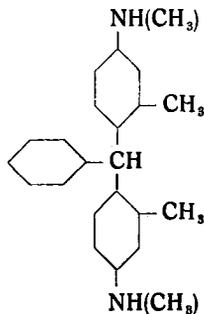


Zur Herstellung des Benzal-m-toluidins werden 107 g m-Toluidin und 106 g Benzaldehyd gemischt. Unter Wärmeentwicklung tritt sofort die Reaktion ein. Es wird Wasser abgespalten, was sich durch die auftretende Trübung kenntlich macht. Nach Abtrennen des Wassers im Scheidetrichter wird die erhaltene Verbindung destilliert. Benzal-m-toluidin geht in einem Vakuum von 12,5 mm Hg bei 176° über und schmilzt bei 32° (unkorr.).

Zur Methylierung werden 97,5 g Benzal-m-toluidin in 200 ccm Toluol gelöst und, um die Lösung von Feuchtigkeit vollständig zu befreien, einige Tage mit Natrium versetzt stehen gelassen. Die Lösung wird dann in einem gut verschliessbaren Kolben mit 65 g frisch destilliertem Dimethylsulfat vereinigt und während 4 Stunden auf dem Wasserbad auf 80—85° erwärmt. Nach kurzem beginnt die Abscheidung einer roten zähflüssigen Masse, die im Lauf der Reaktionszeit an Menge zunimmt und die Anlagerungsverbindung darstellt. Die toluolische Lösung wird schliesslich abgossen und das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Wasser zersetzt, worauf sich unter bedeutender Temperaturniedrigung der Benzaldehyd abscheidet. Nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird der Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben, die Base durch Soda ausgefällt, im Scheidetrichter abgetrennt und destilliert. Nach der Destillation hinterbleibt ein nicht flüchtiger, schwerer Körper, das Produkt einer Kondensation, die zwischen dem Benzaldehyd und der sekundären Base stattgefunden hat und ein Triphenylmethanderivat bildet. Die Ausbeute an Base ist dadurch herabgesetzt und beträgt nur 40 g, was 66 % der Theorie ausmacht. Sie besteht nicht ausschliesslich aus sekundärem Amin, was eigentlich das Ziel dieser Methode ist, sondern sie enthält noch unverändertes primäres; denn nach der Behandlung der salzsauren Lösung mit Nitrit entsteht auf Zusatz von alkalischer R-salzlösung ein roter Farbstoff. Die Menge ist jedoch sehr gering, indem der weit grössere Teil der mit salpetriger Säure umgesetzten Base als Nitrosamin des sekundären in Benzol löslich ist. — Es ist also nicht gelungen, nach dieser Arbeitsweise eine reine sekundäre Base herzustellen trotz der getroffenen Vorsichtsmassregeln, die auf ein vollständiges Ausschliessen von Feuchtigkeit, eine Beschränkung der Einwirkung von Luft und Licht auf ein Minimum und eine möglichst rasche Durchführung der Reaktion hinzielten.

Ein weiterer Versuch soll beweisen, dass das in der Nebenreaktion gebildete Kondensationsprodukt ein Triphenylmethanderivat

darstellt. Zum Unterschied von vorher werden 97,5 g frisch destilliertes Benzal-m-toluidin direkt mit 65 g ebenfalls frisch destilliertem Dimethylsulfat ohne Verdünnungsmittel in einem gut verschliessbaren Kolben zur Reaktion gebracht. Die Lösung wird langsam auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei tritt plötzlich eine starke Wärmeentwicklung ein, und die Bildung des Anlagerungsproduktes beginnt sich äusserst stürmisch zu vollziehen. Durch äussere Kühlung gelingt es, die Temperatur  $115^{\circ}$  nicht übersteigen zu lassen und damit die Heftigkeit der Umsetzung zu mässigen. Die Masse nimmt rotbraune Farbe an und wird ganz dickflüssig. Nach kurzem kühlt sich das Reaktionsgemisch ab und wird schliesslich der Sicherheit halber noch einige Zeit bei  $80-85^{\circ}$  auf dem Wasserbad belassen. Die Ammoniumverbindung scheidet sich langsam aus der honigartigen Schmelze in hellgelben strahligen Krystallen ab. Nach Abkühlen und einigem Stehen hat das Produkt vollständig krystallinische Form angenommen. Die Zugabe von Wasser bewirkt die Zersetzung unter Abspaltung von Benzaldehyd. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird dieser durch Wasserdampf entfernt. Durch Soda wird die Base ausgefällt und ebenfalls mit Wasserdampf isoliert. Wiederum bleibt als Rückstand ein schwerer amorpher Körper, dieses Mal aber in beträchtlich grösserer Menge. Es werden erhalten 15,3 g Monomethyl-m-toluidin, das mit sehr geringen Anteilen primärer Base verunreinigt ist. Die Ausbeute beträgt also bloss 25%. An Aldehyd sind zurückgewonnen worden: 32 g anstatt 53 g. Es fehlen 45 g Monomethyl-m-toluidin und 20 g Benzaldehyd, ein Verhältnis, das genau nach der Theorie die Bildung eines Triphenylmethanderivates erlaubt, indem sich zwei Moleküle Monomethyl-m-toluidin mit 1 Molekül Benzaldehyd vereinigen müssen. Der schwere, nicht dampfflüchtige Körper muss folgendermassen formuliert werden:



Um daraus eine oxydierbare Leukobase zu gewinnen, müssen die beiden in den Aminogruppen sitzenden Wasserstoffatome noch alkyliert werden. Zu diesem Zweck führen wir die Benzylgruppe ein. 50 g des Kondensationsproduktes werden in 200 ccm Xylol gelöst, 25 g calc. Soda und 150 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbad unter gutem Rühren am Rückflusskühler tropfenweise mit 45 g Benzylchlorid versetzt. Die Apparatur ist so angeordnet, dass die Entwicklung der bei der Umsetzung sich bildenden Kohlensäure verfolgt werden kann, was eine Kontrolle der Reaktion gestattet. Das Xylol-Wasser-Gemisch siedet bei  $92^{\circ}$ , eignet sich also gut als Medium für die Benzylierung. Der Versuch dauert zweimal 24 Stunden. Zur Entfernung des Xylols und des unveränderten Benzylchlorids wird das Reaktionsgemisch während 12 Stunden mit Wasserdampf behandelt. Beim Erkalten erstarrt dann ein amorpher brauner Körper. Dieser geht durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Bichromat in saurer Lösung in den entsprechenden grünen Farbstoff über.

Dass sich dieses Mal das Kondensationsprodukt in der Nebenreaktion in viel grösserer Menge gebildet hat, ist wahrscheinlich auf den folgenden Umstand zurückzuführen. Nach der Zersetzung des Anlagerungsproduktes durch Wasser und vor dem Abtreiben des Benzaldehyds durch Wasserdampf ist etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben worden, lediglich der Sicherheit halber, um die Base der Einwirkung des Wasserdampfes vollständig zu entziehen. Die Schwefelsäure scheint in der Nebenreaktion die Rolle eines Kondensationsmittels zu übernehmen, und da dieser Zusatz beim zweiten Versuch in etwas grösserer Menge geschehen ist, lässt sich die weit grössere Bildung des Nebenproduktes damit leicht erklären.

Mit Hilfe eines Pyknometers werden die Dichten,  $d_{15}^{15}$ , und an dem Abbe-Refraktometer die Brechungsindices,  $n_D^{21}$ , des Monomethyl- und Dimethyl-m-toluidins bestimmt. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die verschiedenen physikalischen Konstanten:

	$Kp_{726.5}$	$Kp_{13}$	$d_{15}^{15}$	$n_D^{21}$
Monomethyl-m-toluidin	204—205 $^{\circ}$	91 $^{\circ}$	0,9467	1,5597
Dimethyl-m-toluidin	205—206 $^{\circ}$	91 $^{\circ}$	0,9220	1,5500

Was die Dichten und die Brechungsindices anbelangt, so findet sich in der Literatur einzig eine Angabe für das Dimethyl-m-toluidin<sup>1)</sup>, das durch den bei 20° bestimmten Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,54917$  und die auf den leeren Raum und auf Wasser von 4° reduzierte Dichte  $d_4^{20} = 0,9410$  charakterisiert wird.

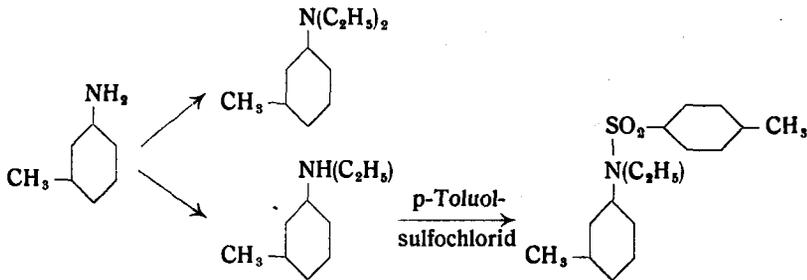
Die Ermittlung der Dichte eines beliebigen Gemisches, das aus Monomethyl- und Dimethyl-m-toluidin besteht, erlaubt den Gehalt an sekundärer und tertiärer Base genau anzugeben. Die nachfolgende Tabelle gibt die Ergebnisse der hier angestellten Versuche wieder. Es kann darin sofort aus einer gefundenen Dichte die Menge Dimethyl- und in Ergänzung auf 100% die zugehörige Menge Monomethyl-m-toluidin abgelesen werden.

Dimethyl-m-tol.		Dimethyl-m-tol.		Dimethyl-m-tol.	
%		%		%	
0,9220	100	0,9303	64,4	0,9386	31
0,9223	98,7	0,9307	62,7	0,9390	29,5
0,9227	96,8	0,9310	61,5	0,9393	28,3
0,9230	95,5	0,9313	60,2	0,9396	27
0,9232	94,6	0,9316	59	0,9400	25,5
0,9236	92,9	0,9320	57,4	0,9403	24,3
0,9240	91,2	0,9323	56,1	0,9407	22,8
0,9243	89,9	0,9327	54,5	0,9410	21,6
0,9247	88,2	0,9330	53,3	0,9413	20,5
0,9250	86,8	0,9333	52	0,9416	19,3
0,9253	85,6	0,9337	50,4	0,9420	17,8
0,9257	83,8	0,9340	49,3	0,9423	16,6
0,9260	82,6	0,9343	48,1	0,9427	15,1
0,9263	81,3	0,9347	46,5	0,9430	14
0,9266	80	0,9350	45,2	0,9433	12,8
0,9270	78,3	0,9353	44	0,9437	11,3
0,9273	77	0,9357	42,4	0,9440	10,2
0,9277	75,4	0,9360	41,2	0,9443	9
0,9280	74,1	0,9363	40	0,9447	7,6
0,9283	72,9	0,9366	38,8	0,9450	6,4
0,9287	71,1	0,9370	37,2	0,9453	5,2
0,9290	69,8	0,9373	36	0,9457	3,7
0,9293	68,6	0,9377	34,5	0,9460	2,5
0,9296	67,3	0,9380	33,3	0,9463	1,4
0,9300	65,7	0,9383	32,2	0,9467	0

<sup>1)</sup> H. Ley, G. Pfeiffer, B. 54,376 (1921).

Graphisch aufgenommen liegen die Werte nicht genau auf einer Geraden, sondern es scheint eine geringe Kontraktion stattzufinden, die in einer kleinen Biegung der Kurve zum Ausdruck kommt.

#### 4. Monoethyl- und Diaethyl-meta-toluidin.



143,5 g trockenes salzsaures m-Toluidin werden in einem Emailautoklav mit 140 g 95 %igem Aethylalkohol versetzt nach den Angaben von Fierz<sup>1)</sup> und während 8 Stunden auf 190° erhitzt. Der Druck steigt dabei auf 34 Atmosphären. Der Autoklavinhalt wird nach Abdestillieren des Sprits und Aethyläthers in einen Scheidetrichter gebracht zur Abtrennung der Hälfte, die die Basen enthält. Diese werden destilliert und betragen an Gewicht 145 g.

Zur Trennung der verschieden alkylierten Basen wird das Gemisch wieder mit p-Toluolsulfochlorid behandelt. Man verrührt in Gegenwart von Sodalösung bei Wasserbadtemperatur mit dem Sulfochlorid. Die Menge Soda wird so berechnet, dass die wässrige Lösung stets alkalisch bleibt. Die Entwicklung der Kohlensäure gestattet dann bei entsprechender Anordnung der Apparatur, den Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Die Reaktion ist beendet, wenn ein neuer Zusatz von Sulfochlorid keine Kohlensäureentwicklung mehr bewirkt. Es verbleibt schliesslich ein zähflüssiges Öl, das neben der tertiären Base und dem unveränderten p-Toluolsulfochlorid die Sulfamide der sekundären und primären Base enthält. Man setzt zum Gemisch konzentrierte Salzsäure hinzu, bis kongosaure Reaktion vorliegt. Die tertiäre Base geht in Lösung, die Sulfamide und das unumgesetzte p-Toluolsulfochlorid werden fest. Es wird abgenutscht und aus dem Filtrat mit Natron-

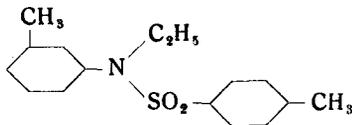
<sup>1)</sup> H. E. Fierz, G. O. d. F., S. 112.

lauge das reine Diaethyl-m-toluidin ausgefällt. Dieses wird im Scheidetrichter abgetrennt und destilliert. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 225° und im Vakuum von 12 mm Hg bei 106°. Die Ausbeute beträgt 77 g.

Der Rückstand auf der Nutsche, der die Sulfamide und wenig p-Toluolsulfochlorid enthält, wird mit einem Liter Wasser und überschüssiger Natronlauge versetzt. Zur Zerstörung des Sulfochlorids erhitzt man unter gutem Umrühren zum Kochen. Das Alkali muss dabei stets so im Überschuss vorhanden sein, dass Auraminpapier gerade entfärbt wird. Wenn nötig wird noch nachträglich Lauge zugegeben. Ist der typische Geruch des Sulfochlorids verschwunden, so lässt man abkühlen. Gelöst sind als Natronsalz die p-Toluolsulfosäure und das event. vorhandene Sulfamid der primären Base. Im Rückstand befindet sich das Sulfamid der sekundären Base, das schliesslich zum Krystallisieren kommt. Nach dem Abnutschen wird das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, um das allfällig gebildete Sulfamid der primären Base abzuscheiden. Erhalten werden 140 g Sulfamid der sekundären Base, entsprechend 65,4 g Monoethyl-m-toluidin, während Sulfamid der primären Base nicht gefunden werden kann. Daraus folgt die Berechnung der Ausbeute: 48,4% m-Toluidin haben sich zu Monoethyl- und 51,6% zu Diaethyl-m-toluidin umgesetzt.

Derselbe Ansatz kommt in einem zweiten Versuch noch einmal zur Durchführung. Zum Unterschied von vorher wird bei sonst genau denselben Bedingungen ein Druck von 37 Atmosphären erreicht. Nach 8 Stunden Reaktionszeit bei 190° erfolgt die Aufarbeitung in der vorher angegebenen Weise. Es haben sich gebildet 29 g sekundäre Base neben 125 g tertiärer Base, d. h. 21,5% m-Toluidin sind in sekundäre und 78,5% in tertiäre Base übergegangen.

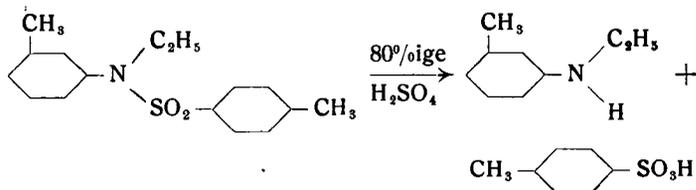
Das Sulfamid der sekundären Base lässt sich aus 70%igem Alkohol gut umkrystallisieren. Es liefert schöne Krystalle, die bei 61° (unkorr.) schmelzen.



Analyse:

berechnet:	N 4,84 %	S 11,07 %
gefunden:	N 4,86 %	S 11,19 %

### Verseifung des Sulfamids.



144,5 g Sulfamid werden mit 435 g 80 %iger Schwefelsäure vermischt und unter Rühren auf 135—150° erhitzt. Bei dieser Temperatur tritt Lösung ein, und gleichzeitig erfolgt die Verseifung des Sulfamids. In einer mit Wasser verdünnten Probe des Reaktionsgemisches bewirkt Natronlauge eine Fällung, die den Geruch der sekundären Base besitzt. In Säure ist der Niederschlag fast vollständig löslich. Die unlöslichen Teile deuten auf die Gegenwart von Sulfonen hin. Nach einer guten halben Stunde lässt man abkühlen. Die dabei ausgeschiedene p-Toluolsulfosäure wird durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und durch Zusatz von Natronlauge das Monoäthyl-m-toluidin ausgefällt. Von der durch die Sulfone getrübbten wässrigen Flüssigkeit wird die Base abgetrennt und destilliert. Sie siedet unter gewöhnlichem Druck bei 216—217° und im Vakuum von 12 mm Hg bei 99°. Erhalten 50 g, entsprechend 74 % Ausbeute.

In der folgenden Tabelle sind die mit dem Pyknometer bestimmten Dichten,  $d_{15}^{15}$ , und die mit dem Abbe-Refraktometer gefundenen Brechungsindices,  $n_D^{21}$ , neben den zugehörigen Siedepunkten für die Äthylderivate zusammengestellt:

	Kp <sub>726,5</sub>	Kp <sub>12</sub>	$d_{15}^{15}$	$n_D^{21}$
Monoäthyl-m-toluidin	216—217°	99°	0,9264	1,5460
Diaethyl-m-toluidin	225°	106°	0,9051	1,5370

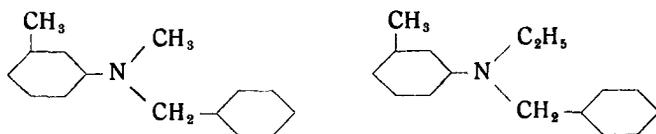
Ganz analog zu Monomethyl- und Dimethyl-m-toluidin lässt sich auch von der Dichte eines beliebigen Gemisches aus Monoäthyl- und Diaethyl-m-toluidin direkt auf die Menge der vor-

handenen sekundären und tertiären Base schliessen. Die folgende Tabelle gestattet, aus dem Volumgewicht die prozentuale Zusammensetzung zu erfahren.

Diaethyl-m-tol.		Diaethyl-m-tol.		Diaethyl-m-tol.	
%		%		%	
0,9051	100	0,9127	62,4	0,9197	29,6
0,9056	97,3	0,9130	60,8	0,9200	28,3
0,9060	95,3	0,9133	59,5	0,9203	26,9
0,9063	93,9	0,9137	57,6	0,9207	25,1
0,9067	91,8	0,9140	56,1	0,9210	23,8
0,9070	90,4	0,9143	54,7	0,9213	22,5
0,9073	88,9	0,9147	52,7	0,9217	20,7
0,9077	86,9	0,9150	51,3	0,9220	19,3
0,9080	85,5	0,9153	49,9	0,9223	18
0,9083	84	0,9157	48,1	0,9227	16,3
0,9087	82	0,9160	46,6	0,9230	15
0,9090	80,5	0,9163	45,2	0,9233	13,7
0,9093	78,9	0,9167	43,3	0,9237	11,9
0,9097	76,9	0,9170	41,9	0,9240	10,7
0,9100	75,3	0,9173	40,5	0,9243	9,2
0,9103	74	0,9177	38,7	0,9247	7,5
0,9107	72	0,9180	37,3	0,9250	6,2
0,9110	70,6	0,9183	35,9	0,9253	4,9
0,9114	68,7	0,9187	34,1	0,9257	3,2
0,9117	67,2	0,9190	32,8	0,9260	1,8
0,9120	65,7	0,9193	31,4	0,9264	0
0,9123	64,2				

Die graphische Darstellung der Werte zeigt, dass auch hier eine kleine Kontraktion bei der Mischung der beiden Basen eintritt.

### 5. Methylbenzyl- und Aethylbenzyl-meta-toluidin.

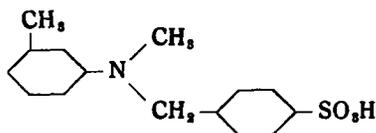


121 g Monomethyl-m-toluidin werden mit 300 ccm Wasser und 85 g calc. Soda vermischt und am Rückflusskühler im Verlauf von 6 Stunden unter gutem Rühren tropfenweise mit 152 g Ben-

zylchlorid versetzt. Während insgesamt zweimal 24 Stunden wird auf dem Wasserbad gerührt. Die Kohlensäureentwicklung ist ein Mass für den Verlauf der Reaktion. Zur vollständigen Befreiung des Reaktionsgemisches von unverändertem Benzylchlorid wird während 12 Stunden Wasserdampf durchgeleitet, daraufhin das Öl im Scheidetrichter abgetrennt und destilliert. Monomethyl-m-toluidin geht in einem Vakuum von 14 mm Hg bei 176° über und schmilzt bei 22° (unkorr.). Die Ausbeute beträgt 195 g (92% der Theorie).

Ganz entsprechend erfolgt die Bildung des Aethylbenzyl-m-toluidins. Ausgehend von 135 g Monoaethyl-m-toluidin werden 211 g Aethylbenzyl-m-toluidin erhalten, was einer Ausbeute von 94% entspricht. Die Verbindung zeigt einen Siedepunkt von 170° bei 13 mm Hg und einen Schmelzpunkt von 26° (unkorr.).

## 6. Methylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure.



In 300 g Monohydrat, die sich in einem Rundkolben befinden, werden unter gutem Rühren 211 g Methylbenzyl-m-toluidin gegeben. Unter Erwärmen löst sich die Base auf. Nach Abkühlung tropfen zu der Lösung im Verlauf von einer Stunde 440 g 20%iges Oleum. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf 55°. Nach kurzem wird es notwendig, zur Beibehaltung der Temperatur von aussen zu heizen, und schliesslich steigert man bis auf 60°. Nach ungefähr einer zweiten Stunde ist die Sulfuration beendet. Eine Probe des Reaktionsgemisches scheidet nach Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Lauge kein Methylbenzyl-m-toluidin mehr ab. Die Sulfurationsmasse wird auf Eis gegossen, die überschüssige Schwefelsäure mit gelöschtem Kalk neutralisiert, der Gips abfiltriert und aus dem Filtrat mit Soda der Kalk gefällt. In der neutralen Lösung liegt die freie Säure in Form eines inneren Salzes vor. Zur Gewinnung des Natronsalzes muss noch die nötige Menge Alkali zugegeben werden, was durch Zusatz von Lauge bis gerade zur Entfärbung von Auraminpapier erreicht wird. Die Lösung liefert beim Eindampfen als Rückstand das sulfosaure Natron. Es werden erhalten 282 g, das sind 90% Ausbeute.

Das Natronsalz löst sich sehr leicht in Wasser. Weniger gross ist die Löslichkeit in Alkohol, der sich sehr gut zum Umkrystallisieren eignet. Die getrocknete Substanz wird der Analyse unterworfen:

berechnet: Na 7,34 % N 4,47 % S 10,22 %  
 gefunden: Na 7,38 % N 4,66 % S 10,09 %

Die Krystallwassergehaltsbestimmung, die durch Erhitzen der Verbindung auf 120° bis zur Gewichtskonstanz in einem Vakuum von 15 mm Hg ausgeführt wird, ergibt, dass das Salz mit  $1\frac{3}{4}$  Mol H<sub>2</sub>O krystallisiert:

$C_{15}H_{16}NSO_3Na, 1\frac{3}{4}H_2O$   
 berechnet: H<sub>2</sub>O 9,14 %  
 gefunden: H<sub>2</sub>O 9,16 %

Das Baryumsalz wird aus einer Lösung des Natriumsalzes durch Zusatz von Baryumchlorid erhalten. Da die Löslichkeit des sulfosauren Baryums viel geringer ist, kann sich das Salz aus einer heissen konzentrierten Lösung beim Abkühlen direkt abscheiden. Das Salz wird abfiltriert und einige Mal aus Wasser umkrystallisiert. Es lässt sich ebenfalls aus Alkohol umkrystallisieren. Nach dem Trocknen wird die Verbindung analysiert:

berechnet: Ba 19,15 % N 3,90 %  
 gefunden: Ba 18,96 % N 3,86 %

Das Salz krystallisiert mit 3 Mol H<sub>2</sub>O:

$(C_{15}H_{16}NSO_3)_2Ba, 3H_2O$   
 berechnet: H<sub>2</sub>O 7,00 %  
 gefunden: H<sub>2</sub>O 7,05 %

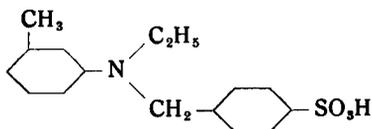
Die freie Sulfosäure kann aus dem Baryumsalz hergestellt werden durch Versetzen einer Lösung mit der nötigen Menge Schwefelsäure. Nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfates wird das Filtrat soweit eingeeengt, bis beim Erkalten die Säure auskrystallisiert. Wenig löslich ist die freie Sulfosäure in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem. Ziemlich gut ist ihre Löslichkeit in Alkohol. Nach dem Trocknen wird die Säure analysiert:

berechnet: S 10,99 %  
 gefunden: S 10,87 %

Sie krystallisiert mit 1 Mol H<sub>2</sub>O:

$C_{15}H_{17}NSO_3, 1H_2O$   
 berechnet: H<sub>2</sub>O 5,82 %  
 gefunden: H<sub>2</sub>O 5,99 %

## 7. Aethylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure.



Die Herstellung der Aethylbenzyl-m-toluidinsulfosäure erfolgt ganz analog derjenigen der Methylbenzyl-m-toluidinsulfosäure. In die erkaltete Lösung von 225 g Aethylbenzyl-m-toluidin in 325 g Monohydrat werden tropfenweise im Verlauf einer Stunde unter gutem Rühren 440 g 20%iges Oleum zugesetzt. Die Temperatur steigt dabei auf 55° und wird schliesslich durch äussere Heizung bis auf 60° gebracht. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündiger Reaktionszeit ist die Sulfuration beendet. Eine Probe des Gemisches bleibt nach Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Lauge wasserklar. Die Sulfurationsmasse wird auf Eis gegossen, die Schwefelsäure mit gelöschtem Kalk neutralisiert, aus dem Filtrat der Kalk mit Soda abgeschieden und die Lösung nach Zusatz von Lauge (bis gerade zur Entfärbung von Auraminpapier) eingedampft. Die Ausbeute an sulfosaurem Natron beträgt 300 g (91,7% der Theorie).

Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und lässt sich daraus sehr gut umkrystallisieren. Das getrocknete Salz wird analysiert:

berechnet:	Na 7,03%	N 4,28%	S 9,78%
gefunden:	Na 7,28%	N 4,37%	S 9,65%

Das Salz krystallisiert mit 1 $\frac{1}{4}$  Mol H<sub>2</sub>O:

C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> NSO <sub>3</sub> Na, 1 $\frac{1}{4}$ H <sub>2</sub> O
berechnet: H <sub>2</sub> O 6,43%
gefunden: H <sub>2</sub> O 6,42%

Zur Herstellung des Baryumsalzes wird die Lösung des Natriumsalzes mit Baryumchlorid versetzt. Wegen der geringeren Löslichkeit scheidet sich bei genügender Konzentration das Baryumsalz direkt aus. Es wird abfiltriert und einige Male aus Wasser umkrystallisiert. Die Löslichkeit in Alkohol ist auch kleiner. Nach dem Trocknen ergibt die Analyse:

berechnet:	Ba 18,43%	N 3,75%
gefunden:	Ba 18,49%	N 3,46%

Die Krystallwasserbestimmung führt zu einem Gehalt von 7 $\frac{1}{4}$  Mol H<sub>2</sub>O:

$(C_{16}H_{18}NSO_3)_2Ba, 7\frac{1}{4} H_2O$   
 berechnet:  $H_2O$  14,89%  
 gefunden:  $H_2O$  14,82%

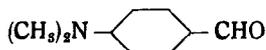
Die freie Sulfosäure wird erhalten aus einer Lösung des Baryumsalzes durch Fällen des Baryums mit der nötigen Menge Schwefelsäure. Das Baryumsulfat wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft, bis beim Erkalten die Säure auskrystallisiert. In Wasser ist die freie Sulfosäure nicht sehr leicht löslich. In der Wärme löst sie sich sehr gut in Alkohol und kann daraus auch umkrystallisiert werden. Die Analyse der trockenen Substanz ergibt:

berechnet: S 10,49%  
 gefunden: S 10,28%

Die Säure krystallisiert mit 1 Mol  $H_2O$ :

$C_{16}H_{19}NSO_3, 1 H_2O$   
 berechnet:  $H_2O$  5,57%  
 gefunden:  $H_2O$  5,67%

## 8. para-Dimethylaminobenzaldehyd.



Die zur Synthese des Aldehyds nach Sandmeyer notwendige p-Nitrotoluolsulfosäure und p-Nitrochlorbenzolsulfosäure werden nach den bekannten Angaben von Fierz<sup>1)</sup> hergestellt.

100 g p-nitrotoluolsulfosaures Natron und 15 g Salmiak werden in 400 ccm kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert und erkalten gelassen. Zu dem Krystallbrei gibt man unter Rühren und guter Kühlung löffelweise so schnell als möglich 80 g Zinkstaub. Der Vorsicht halber wird unter Luftabschluss in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Plötzlich beginnt die Reduktion des Nitrokörpers unter Wärmeentwicklung, die Temperatur steigt rasch bis gegen 50°. In kürzester Zeit hat sich die Bildung der Hydroxylaminverbindung vollzogen, worauf sich das Reaktionsgemisch abkühlt. Nach vollständigem Erkalten wird von dem fast weissen voluminösen Zinkoxyd abfiltriert, dieses mit 250 ccm Wasser nachgewaschen und das Filtrat nach Ansäuern mit 20 g konzentrierter Salzsäure sofort zur Kondensation verwendet.

<sup>1)</sup> H. E. Fierz, G. O. d. F., S. 49.

36 g Dimethylanilin werden in 45 g konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach Erkalten gibt man 22,5 g 40%igen Formaldehyd hinzu und sofort darauf die vorher hergestellte angesäuerte Lösung der Hydroxylaminsulfosäure. Gleich nach dem Zusammengiessen färbt sich die Mischung gelb, dann tief orange und nach 5 Minuten beginnt die Abscheidung der Benzylidenverbindung in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages. Nach 3-tägigem Stehen wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Erhalten werden 66,5 g des Kondensationskörpers, was einer Ausbeute von 70% entspricht. Die Abscheidung lässt sich durch längeres Stehen der Reaktionsmischung noch vermehren. Die nachher ausfallenden Anteile sind jedoch weniger rein, was sich schon durch die dunklere Farbe des Körpers anzeigt. Es können so nachträglich noch 14 g gewonnen werden.

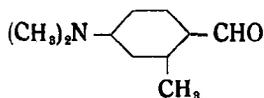
Zur Isolierung des Aldehyds werden 50 g Benzylidenverbindung in 200 ccm 25%igem Ammoniak gelöst und zum Kochen erhitzt, worauf sich der Aldehyd in Öltropfen abscheidet, die beim Erkalten krystallisieren. Die Zersetzung liefert den Körper in über 90%iger Ausbeute. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Wasser zeigt er den richtigen Schmelzpunkt von  $73^{\circ}$ <sup>1)</sup>.

Kommt an Stelle der p-Nitrotoluolsulfosäure die p-Nitrochlorbenzolsulfosäure zur Verwendung, so entsteht die Benzylidenverbindung in etwas grösserer Ausbeute. In einem anderen Versuch werden dementsprechend 110 g p-nitrochlorbenzolsulfosaures Natron neben den sonst gleichen Mengen des vorigen Versuches angesetzt. Die Reaktion geht in genau derselben Weise unter denselben Bedingungen und Beobachtungen vor sich. Ein Unterschied macht sich in der Färbung der Kondensationsflüssigkeit geltend. Während im vorigen Versuch schon nach 5 Minuten die Mischung dunkelorange gefärbt erscheint, tritt hier die Farbvertiefung langsamer ein. Auch die Abscheidung der krystallinischen Benzylidenverbindung beginnt erst nach etwa 1 Stunde. Der Kondensationskörper wird nach 3 Tagen abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Er zeigt eine etwas rötlichere Farbe als der des ersten Versuches. Die Ausbeute beträgt 83,5 g (83% der Theorie). Noch längeres Stehen der Reaktionsflüssigkeit führt zu weiterer Abscheidung von 10 g Benzylidenverbindung, die jedoch weniger rein sind.

---

<sup>1)</sup> D. R. P. 103578, Frdl. 5,101.

## 9. para-Dimethylamino-ortho-toluylaldehyd.



50 g p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 8 g Salmiak in 200 ccm kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert und erkalten gelassen. Unter Rühren und guter Kühlung setzt man zu dem Krystallbrei möglichst rasch 40 g Zinkstaub. Wiederum wird in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Sobald die Reaktionswärme nachgelassen hat und das Gemisch vollständig erkaltet ist, wird von dem fast weissen Zinkoxyd abfiltriert, dieses mit 125 ccm Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit 10 g konzentrierter Salzsäure angesäuert und sofort zur Kondensation verwendet.

Die erkaltete Lösung von 20 g Dimethyl-m-toluidin in 22,5 g konzentrierter Salzsäure wird mit 11,5 g 40%igem Formaldehyd und darauf sofort mit der angesäuerten Lösung der Hydroxylaminsulfosäure versetzt. Die Mischung färbt sich gelb bis tief orange, und nach 5 Minuten beginnt die Abscheidung der Benzylidenverbindung in gelben Krystallen. Nach 3 Tagen filtriert man ab. Die Krystalle werden ausgewaschen und getrocknet. Es werden erhalten 36,5 g, entsprechend 74% Ausbeute. Die Kondensationsflüssigkeit scheidet nach mehreren Tagen von neuem 10 g etwas weniger reine Benzylidenverbindung aus.

30 g Benzylidenverbindung geben durch Aufkochen in Ammoniak 13,5 g Aldehyd (92% der Theorie). Dieser wird über seine Bisulfitverbindung vollständig gereinigt. Zu diesem Zweck kocht man den Körper in Natriumbisulfitlösung auf, filtriert heiss durch ein Faltenfilter und fällt aus dem Filtrat den Aldehyd wieder mit Soda. Aus Alkohol krystallisiert er in schönen Nadeln, die bei 66° (unkorr.) schmelzen (nach dem D. R. P. 103578 liegt der Schmelzpunkt bei 67°).

Ein zweiter Versuch wird genau gleich durchgeführt unter Verwendung von 55 g p-nitrochlorbenzolsulfosaurem Natron an Stelle des p-nitrotoluolsulfosauren Natrons. Die übrigen Mengen sind alle dieselben. Auch hier, wie im ersten Fall bei der Kondensation der Hydroxylaminverbindung aus p-Nitrochlorbenzolsulfosäure, färbt sich die Flüssigkeit langsamer, und erst nach 1 Stunde beginnt sich die Benzylidenverbindung in gelbroten Krystallen abzuscheiden. Nach 3 Tagen wird abfiltriert, ausgewaschen und

getrocknet. Es werden 47 g gewonnen, die eine Ausbeute von 90% darstellen. Die Menge der Kondensationsverbindung nimmt noch zu, wenn die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen bleibt.

Der aus Alkohol umkrystallisierte p-Dimethylamino-o-tolualdehyd wird analysiert:

berechnet: N 8,58%

gefunden: N 8,66%

Das in der Literatur noch nicht beschriebene Hydrazon wird hergestellt, indem man den Aldehyd in 96%igem Alkohol löst und mit Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten krystallisiert die gewünschte Verbindung aus. Die aus Alkohol erhaltenen Nadeln schmelzen bei 143° (unkorr.).

## 10. Tetraaethyldiaminodiphenylmethan.

150 g Diaethylanilin werden mit 300 ccm Wasser vermischt und in Gegenwart von 2 g Sulfanilsäure am Rückflusskühler unter gutem Rühren im Verlauf einer Stunde auf 100° geheizt. Man verbleibt während 3 Stunden bei dieser Temperatur. Beim Erkalten krystallisiert das Tetraaethyldiaminodiphenylmethan aus. Es ist noch durch wenig Diaethylanilin verunreinigt. Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt in 300 ccm Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Soda während einer Stunde mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Abkühlen ist die Verbindung in vollkommener Trockenheit krystallisiert und schmilzt bei 41° [nach der Literatur ebenfalls 41°<sup>1)</sup>]. Die Ausbeute beträgt 143 g (92% der Theorie).

## 11. Tetraaethyldiaminobenzhydrol.

Die zur Oxydation der Methanbase nötige Menge Bleisuperoxyd wird so hergestellt, dass die gerade entsprechende Menge Bleinitrat in kochendem Wasser gelöst und so lange mit Chlorkalklösung versetzt wird, bis sich in der Lösung kein Blei mehr befindet. Das auf diese Weise gefällte Bleisuperoxyd wird mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen und dann in Form einer Aufschlemmung in Wasser sofort zur Oxydation verwendet.

<sup>1)</sup> J. v. Braun, O. Kruber, B. 45,2996 (1912); E. Votocek, J. Köhler B. 46,1760 (1913).

62 g Tetraethyldiaminodiphenylmethan werden in 44,2 g konzentrierter Salzsäure und 120 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 4 Liter Wasser verdünnt, mit 24 g Eisessig vermischt und auf 0° abgekühlt. Unter intensivem Rühren fügt man die vorher aus 66 g Bleinitrat hergestellte Aufschlemmung von Bleisuperoxyd auf einmal hinzu. In kürzester Zeit hat sich die Oxydation vollzogen. Nach 5 Minuten wird eine Lösung von 67 g Glaubersalz zugesetzt und die vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrierte blauviolette Lösung mit verdünnter kalter Natronlauge übersättigt. Das Hydrol fällt alsdann in grauen Flocken aus. Es ist z. T. schmierig und erweist sich als sehr krystallisationsträge. Zur Reinigung wird, nachdem sie sich gesetzt hat, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand in einer Bisulfitlösung aufgeköcht, die etwa 35 g Natriumbisulfit enthält. Dadurch geht das Hydrol in Lösung und die schmierigen Verunreinigungen lassen sich durch Abfiltrieren der Lösung durch ein Faltenfilter beseitigen. Beim Abkühlen des Filtrates krystallisiert ein Teil der Bisulfitverbindung aus, und durch Zusatz von Kochsalz kann noch ein weiterer Teil erhalten werden. Es wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute stellt sich auf 43 g Bisulfitverbindung, was 34 g Hydrol entspricht. Aus dem Filtrat hievon können durch Zugabe von Lauge noch 12 g Hydrol in Form eines grauen krystallinischen Pulvers gewonnen werden. Die Gesamtausbeute beträgt somit 46 g, die Oxydation hat also die Verbindung zu 70% geliefert.

Die Bisulfitverbindung, die ein sulfosaures Natron darstellt, wird aus Alkohol umkrystallisiert und als in der Literatur noch nicht beschriebener Körper analysiert:

berechnet: N 6,79% S 7,76%  
 gefunden: N 6,88% S 7,56%

### *B. Triphenylmethanfarbstoffe.*

#### 1. Kondensation der 1, 3, 4-Xylolsulfosäure mit Tetraethyldiaminobenzhydrol.

25 g m-Xylol werden unter gutem Rühren und äusserer Kühlung langsam mit 100 g Monohydrat versetzt. Es bildet sich unter Wärmeentwicklung die 1, 3, 4-Xylolsulfosäure. Man sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 20° steigt. Sobald voll-

ständige Lösung eingetreten ist, werden löffelweise 25 g Bisulfid-  
 verbindung des Tetraaethyldiaminobenzhydrols zugegeben und das  
 Gemisch langsam erwärmt, schliesslich bis 110° erhitzt. Nach  
 20-stündiger Reaktionszeit bei 110° wird der Versuch unterbrochen,  
 die Kondensationsmasse auf Eis gegossen und vorsichtig mit  
 Natronlauge gut alkalisch gemacht. Es fällt das Natronsalz der  
 Leukosulfosäure vermischt mit unkondensiertem Hydrol aus. Nach  
 Abnutschen wird der Rückstand zur Reinigung in verdünnter Bi-  
 sulfidlösung aufgeköcht und heiss filtriert. Es bleibt das reine  
 leukosulfosaure Natron zurück, das nach kurzem gut krystallisierte  
 Form annimmt. Nach Auswaschen mit Wasser werden 22 g er-  
 halten, entsprechend 70% Ausbeute. Diese kann durch längere  
 Kondensationszeit noch verbessert werden. Das Salz ist wenig  
 löslich in heissem Wasser, stark hygroskopisch und lässt sich  
 leicht aus Benzol umkrystallisieren. Die Analyse ergibt:

berechnet: N 5,42% Na 4,45%  
 gefunden: N 5,62% Na 4,28%

Zur Oxydation werden 10,2 g Leukobase in 100 g 50%iger  
 Essigsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter intensivem  
 Rühren vermischt mit den wässerigen Lösungen von 5 g krystalli-  
 siertes Oxalsäure und von 2 g Natriumbichromat. Innert kürzester  
 Zeit hat sich der Farbstoff gebildet. Nach einer halben Stunde  
 wird die Oxydationsflüssigkeit mit Wasser aufs doppelte Volumen  
 verdünnt und der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden.  
 Nach Setzen desselben giesst man die Oxydationslauge ab, löst  
 den in Wasser schwer löslichen Farbstoff in Alkohol, filtriert und  
 gewinnt ihn durch Einengen der alkoholischen Lösung in reiner  
 Form. Erhalten 7,5 g Farbstoff.

Zur Ausfärbung muss der Farbstoff, da er in Wasser sehr  
 schlecht löslich ist, in wenig Alkohol gelöst und die alkoholische  
 Lösung langsam in das angesäuerte Färbebad gegeben werden.  
 Dadurch wird erreicht, dass die geringe im Färbebad befindliche  
 Menge Farbstoff sich stets in Lösung oder zu einem kleinen Teil  
 in Suspension befindet und damit eine einheitliche Färbung er-  
 möglicht. Wolle färbt sich so in schönen blaugrünen gleichmässigen  
 Tönen an. Die Lösung des Farbstoffes ist gegen Soda und Am-  
 moniak unempfindlich, während Lauge Entfärbung ohne Zersetzung  
 bewirkt, langsam in der Kälte und rascher in der Wärme.

## 2. Sulfurierung der Leukobase aus 1, 3, 4-Xylolsulfosäure und Tetraaethyldiaminobenzhydrol.

Zu 60 g 30%igem Oleum werden bei 10° unter intensivem Rühren 5 g der vorher hergestellten Leukomonosulfosäure gegeben. Die Temperatur wird langsam bis 20° gesteigert, und nach einer guten halben Stunde ist die Sulfuration beendet. Eine Probe mit Wasser verdünnt bleibt nach Übersättigen mit Alkali wasserklar. Während die Monosulfosäure auf Zusatz von Alkali sofort ausfällt, bleibt die Disulfosäure in Lösung. Die Sulfurationsmasse wird auf Eis gegossen, mit Natronlauge sorgfältig gut alkalisch gemacht und Kochsalz zugesetzt. Das neutrale Natronsalz der Leukodisulfosäure scheidet sich in feinen Krystallen ab. Das Salz wird abgenutscht, in Wasser heiss gelöst, filtriert und in der Wärme so viel Kochsalz zugesetzt, dass beim Abkühlen sich die Säure auskrystallisiert. Nach nochmaligem Umfällen und Trocknen werden 5 g des Dinatronsalzes erhalten, entsprechend 85% Ausbeute. Es kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die Analyse ergibt:

berechnet: N 4,53% Na 7,44%  
 gefunden: N 4,67% Na 7,41%

Zur Oxydation löst man 2 g Leukobase in 30 g 50%iger Essigsäure und gibt bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Rühren die wässrigen Lösungen von 0,75 g krystallisierter Oxalsäure und 0,32 g Natriumbichromat hinzu. Nach einer halben Stunde wird durch Zusatz von Soda das Chrom gefällt und nach Abfiltrieren das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und filtriert. Das Filtrat liefert nach Eindampfen 1,5 g Farbstoff. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser mit blauer Farbe. Seine Lösung wird durch Soda und Ammoniak nicht verändert, jedoch durch Lauge langsam entfärbt, aber nicht zersetzt, denn Essigsäure stellt die ursprüngliche Nuance wieder her. Wolle färbt sich aus saurem Bad in blaugrünen Tönen an, die im Vergleich zum vorigen Farbstoff etwas gelbstichiger sind.

## 3. Kondensation des para-Dimethylaminobenzaldehyds mit Methylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure.

7,4 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden mit 32 g methylbenzyl-m-toluidinsulfosaurem Natron, 25 g Monohydrat und 200 ccm Wasser unter gutem Rühren während 23 Stunden am Rückfluss-

kühler zum Kochen erhitzt. Durch vorsichtiges Übersättigen mit Natronlauge wird aus der Kondensationsmasse die entstandene Leukodisulfosäure als neutrales Natronsalz ausgefällt. Nach kurzer Bearbeitung scheidet sich das Salz in Krystallen ab, wird abgenutscht und zur Reinigung mehrmals auf dem Dampfbad mit Benzol extrahiert, um den unkondensierten Aldehyd zu entfernen. Unkondensierte Sulfosäure lässt sich am besten durch mehrmaliges Umfällen der Leukodisulfosäure aus heisser Lösung beseitigen. Während diese schon in der Hitze in 15%iger Kochsalzlösung ausfällt, benötigt die Abscheidung der Sulfosäure mehr Kochsalz, und dazu muss noch die Lösung erkaltet sein, um eine Vollständigkeit erreichen zu können. Die so gewonnene reine Leukobase wird bei 100° gut getrocknet. Dabei entweicht Krystallwasser. Es werden erhalten 30 g (80% der Theorie). Das Salz lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Die Stickstoffbestimmung ergibt:

berechnet: N 5,54%

gefunden: N 5,34%

Zur Oxydation werden 7,5 g Leukobase in 100 g 50%iger Essigsäure gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter intensivem Rühren rasch nach einander mit den wässrigen Lösungen von 3 g krystallisierter Oxalsäure und 1,25 g Natriumbichromat versetzt. Die Farbstoffbildung vollzieht sich momentan. Die tiefblaue Farbstofflösung wird nach 10 Minuten mit Wasser aufs doppelte Volumen verdünnt und der Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden. Nach vollständigem Setzen wird die Oxydationslauge abgegossen, der zurückbleibende Farbstoff nochmals in heissem Wasser gelöst, die Lösung heiss filtriert und der Farbstoff mit Kochsalz wieder ausgefällt. Auf diese Weise werden 5,5 g reiner Farbstoff gewonnen. Wolle wird dadurch in feurigem Blau angefärbt.

#### 4. Kondensation des para-Dimethylaminobenzaldehyds mit Aethylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure.

Die Lösung von 7,4 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 33 g aethylbenzyl-m-toluidinsulfosaurem Natron in 25 g Monohydrat und 200 ccm Wasser wird während 24 Stunden unter gutem Rühren am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Durch Zugabe von Natronlauge lässt sich die gebildete Leukodisulfosäure als neutrales

Natronsalz abscheiden. Das gut krystallisierte Salz wird zur Befreiung von unkondensiertem Aldehyd mehrmals mit Benzol auf dem Dampfbad extrahiert und zur Entfernung von unkondensierter Sulfosäure einige Male mit Kochsalz aus heisser Lösung umgefällt. Nach gutem Absaugen wird bei 100° das Krystallwasser beseitigt und scharf getrocknet. Die Ausbeute beträgt 34,5 g (89% der Theorie). Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung wird analysiert:

berechnet: N 5,35%  
 gefunden: N 5,11%

Zur Überführung in den Farbstoff werden 7,85 g Leukobase in 100 g 50%iger Essigsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter intensivem Rühren rasch nach einander mit den wässrigen Lösungen von 3 g krystallisierter Oxalsäure und 1,25 g Natriumbichromat vermischt. Nach 10 Minuten wird die tiefblaue Farbstofflösung mit Wasser aufs doppelte Volumen verdünnt und der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Nach vollständigem Setzen giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, löst den Farbstoff nochmals in heissem Wasser und salzt ihn nach Filtrieren wieder mit Kochsalz aus. Erhalten 6,5 g reinen Farbstoff.

##### 5. Kondensation des para-Diaethylaminobenzaldehyds mit Methylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure.

8,8 g p-Diaethylaminobenzaldehyd (ein Produkt der I. G. Farbenindustrie) werden mit 32 g methylbenzyl-m-toluidinsulfosaurem Natron, 25 g Monohydrat und 200 ccm Wasser in derselben Weise zur Kondensation angesetzt. Nach 23-stündiger Reaktionszeit erfolgt die Ausfällung und Reinigung der Leukodisulfosäure auf dem vorher beschriebenen Weg. Das erhaltene Produkt wird bei 100° getrocknet, wobei das Krystallwasser entweicht. Die Ausbeute beträgt 35,5 g, entsprechend 91% der Theorie. In dem aus Alkohol umkrystallisierten Salz wird der Stickstoffgehalt bestimmt:

berechnet: N 5,35%  
 gefunden: N 5,16%

Zum Zweck der Oxydation werden zu der essigsäuren Lösung von 7,8 g Leukobase bei gewöhnlicher Temperatur und unter gutem Rühren die wässrigen Lösungen von 3 g krystallisierter Oxalsäure

und 1,25 g Natriumbichromat hinzugesetzt. Nach 10 Minuten wird die tiefblaue Farbstofflösung in der vorher angegebenen Weise aufgearbeitet. Es werden 6,5 g reiner Farbstoff gewonnen.

#### 6. Kondensation des para-Diaethylaminobenzaldehyds mit Aethylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure.

8,8 g p-Diaethylaminobenzaldehyd und 33 g aethylbenzyl-m-toluidinsulfosaures Natron werden in 25 g Monohydrat und 200 ccm Wasser gelöst und die Lösung in bekannter Weise zur Kondensation angesetzt. Aufarbeitung und Reinigung der Leukodisulfosäure geschieht nach 24-stündiger Reaktionszeit in der vorher angegebenen Art. Während des Trocknens bei 100° entweicht das Krystallwasser. Erhalten 40,5 g Leukobase, was einer Ausbeute von 100% entspricht. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wird analysiert:

berechnet: N 5,16%

gefunden: N 5,34%

Die Oxydation von 8,8 g leukodisulfosaurem Natron gelöst in 100 g 50%iger Essigsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur durch die Zugabe der wässrigen Lösungen von 3 g krystallisierter Oxalsäure und 1,25 g Natriumbichromat. Aufarbeitung der Farbstofflösung und Isolierung des Farbstoffes lässt sich in bekannter Weise durchführen. Es werden 7 g reiner Farbstoff gewonnen.

#### 7. Kondensation des para-Dimethylamino-ortho-toluylaldehyds mit Methylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure.

8,1 g p-Dimethylamino-o-toluylaldehyd vermischt mit 32 g methylbenzyl-m-toluidinsulfosaurem Natron, 25 g Monohydrat und 200 ccm Wasser werden zur Kondensation unter Rühren am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Nach 26 Stunden wird die Leukodisulfosäure durch Zusatz von Natronlauge als neutrales Natronsalz abgeschieden, mit Benzol extrahiert und mehrmals umgefällt. Nach dem Trocknen bei 100° werden 26,5 g reine Leukobase isoliert, was eine Ausbeute von 69,1% darstellt. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert und analysiert:

berechnet: N 5,44%

gefunden: N 5,29%

Die Oxydation, die nur zu einem geringen Teil gelingt, scheint bei 50° ausgeführt den relativ besten Farbstoff zu liefern. Die Lösung von 7,71 g Leukobase in 100 g 50%iger Essigsäure wird bei 50° unter intensivem Rühren mit den wässerigen Lösungen von 3,2 g krystallisierter Oxalsäure und 1,32 g Natriumbichromat versetzt. Sofort färbt sich die Lösung blau, jedoch fehlt es an der wirklichen Tiefe der Farbe. Andere Bedingungen, d. h. Änderungen der Temperatur, der Menge Oxydationsmittel und der Oxydationszeit, erzielen noch schlechtere Resultate. Die Aufarbeitung führt zu einem unreinen Produkt, das nur zu einem kleinen Teil aus Farbstoff besteht.

### 8. Kondensation des para-Dimethylamino-ortho-toluylaldehyds mit Aethylbenzyl-meta-toluidinsulfosäure.

Unter gutem Rühren werden am Rückflusskühler 8,1 g p-Dimethylamino-o-toluylaldehyd mit 33 g aethylbenzyl-m-toluidinsulfosaurem Natron in 25 g Monohydrat und 200 ccm Wasser bei Siedetemperatur kondensiert. Ausfällung, Isolierung und Reinigung der Leukodisulfosäure erfolgt nach 28-stündiger Reaktionszeit in der üblichen Weise. Erhalten werden 32 g Leukobase, entsprechend 81% Ausbeute. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung wird der Stickstoffbestimmung unterworfen:

berechnet: N 5,25%  
 gefunden: N 5,07%

Die Oxydation der Leukobase bereitet dieselben Schwierigkeiten wie die vorige. In die essigsäure Lösung von 7,9 g leukodisulfosaurem Natron werden bei 50° unter gutem Rühren die wässerigen Lösungen von 3,2 g krystallisierter Oxalsäure und 1,32 g Natriumbichromat gegeben. Die gebildete Farbstofflösung zeigt nicht die richtige tiefblaue Farbe. Durch Änderungen der Temperatur, der Menge Oxydationsmittel und der Oxydationszeit lässt sich auch keine bessere Umsetzung erreichen. Die Aufarbeitung liefert einen sehr unreinen Farbstoff.

### 9. Spektroskopische Untersuchungen.

Über die Untersuchung der Absorptionsspektren der hergestellten Farbstoffe gibt die folgende Tabelle Auskunft:

Leukobase aus	Farbstoff		
	$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ in $\mu\mu$	$\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ in $\mu\mu$	
m-Xylolsulfosäure und Tetra- aethyldiaminobenzhydrol	631	630	
Sulfurierte Leukobase aus m-Xylolsulfosäure und Tetra- aethyldiaminobenzhydrol	637	633	
p-Dimethylaminobenzaldehyd und Methylbenzyl-m-toluidin- sulfosäure	607; 564	609,5	
p-Dimethylaminobenzaldehyd und Aethylbenzyl-m-toluidin- sulfosäure	607; 564	609,5	
p-Diaethylaminobenzaldehyd und Methylbenzyl-m-toluidin- sulfosäure	610; 567	612,5	
p-Diaethylaminobenzaldehyd und Aethylbenzyl-m-toluidin- sulfosäure	610; 567	612,5	Brillant- wollblau FFR
p-Dimethylamino-o-toluylaldehyd und Methylbenzyl-m-toluidin- sulfosäure	622; 579	617	
p-Dimethylamino-o-toluylaldehyd und Aethylbenzyl-m-toluidin- sulfosäure	622; 579	617	
Dimethyl-m-toluidin, $\text{CCl}_4$ und $\text{AlCl}_3$	621	619	Setoblau VE