

## 161. L. Berend: Ueber Dimethylchinaldin.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem neuen chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Lässt man, wie Döbner und von Miller vorschreiben, Paraldehyd auf Xylidin, welches ich nach Angabe Jacobsen's aus Orthoxylole darstellte, einwirken, so resultirt eine Substanz, welche bei 69–70° C. schmilzt und in Aether, Alkohol, Benzol leicht, in Wasser kaum löslich ist. Die Analyse ergab Zahlen, welche nahezu denjenigen entsprechen, die sich aus der Formel für ein Dimethylchinaldin berechnen. Ich würde diese Mittheilung nicht gemacht haben, wenn ich nicht auf einige Wochen durch berufliche Geschäfte an der Fortsetzung der Arbeit gehindert wäre. Dieselbe soll auf die anderen Xylidinderivate ausgedehnt und auch die Skraup'sche Synthese in Anwendung gebracht werden.

## 162. B. Tollens: I. Ueber einige Derivate des Formaldehyds.

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

## a) Ueber das Hexamethylenamin.

Den vor einiger Zeit von mir publicirten Mittheilungen<sup>1)</sup> über die Bereitung und Untersuchung des Formaldehyds und einiger Derivate desselben möchte ich noch einige Notizen anschliessen.

Bekanntlich liefert Formaldehyd mit Ammoniak das von Butlerow entdeckte, prächtig krystallisirende Hexamethylenamin<sup>2)</sup>, für welches Butlerow die Formel  $C_6H_{12}N_4$  gefunden hat. Das Hexamethylenamin bietet Interesse, weil es wegen seiner äusseren Eigenschaften die Möglichkeit gewährt, durch Umwandlung in dasselbe das Formaldehyd leicht in einen wenig flüchtigen, festen Körper überzuführen, ferner aber, weil auffallenderweise das Molekül dieser Verbindung 6 Moleküle Methylen enthält, obgleich schon mit 3 solchen Gruppen und 2 Molekülen Ammoniak gegenseitige Affinitätsbindung möglich wäre.

Hexamethylenamin bekommt man regelmässig und mit Leichtigkeit beim Verdampfen des mit Ammoniak gemengten und einige Tage dige-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1629. Siehe ferner die ausführliche Abhandlung in Landw. Versuchs-Stationen (Red. Nobbe) 29, S. 355.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 115, 322.

rirten Rohproduktes der Einwirkung von Luft auf Methylalkohol in Berührung mit erhitztem Platin.

So gaben mir z. B.:

1100 ccm Rohformaldehyd

200 ccm Ammoniak von 0.96 specifischem Gewicht,

welche in Portionen von 100 ccm verarbeitet wurden, insgesamt 7 g Hexamethylenamin, und zwar war die Ausbeute ziemlich dieselbe, wenn das Gemenge nach dem Digeriren (bei 30—40°) sofort über Schwefelsäure in der Kälte oder aber in einer Schale im Wasserbade unter Umrühren verdampft wurde, oder, wenn es vor dem Verdampfen erst in einer verschlossenen Glasflasche auf 100° erhitzt wurde. Ein dem Hexamethylenamin zuweilen beigemischter, gelbrother Farbstoff blieb beim Umkrystallisiren aus Alkohol in der Mutterlauge.

Das Hexamethylenamin ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich, bei 100° ist unter gewöhnlichem Luftdruck kaum Andeutung von Sublimation vorhanden, beim höheren Erhitzen lassen sich sehr kleine Mengen sublimiren, etwas grössere Mengen zersetzen sich jedoch theilweise hierbei, indem Braunfärbung und ein unangenehmer, an Krebse oder Seefische erinnernder Geruch auftritt. In mittelst der Strahlpumpe beständig evacuirten, gebogenen Röhren, deren heruntergebogenes Ende die Substanz enthält und in einem Bade aus gleichen Theilen Blei und Zinn auf 230—270° erhitzt wird, sublimirt es fast ohne Zersetzung in weissen, kaum irgend riechenden, trockenen Krusten.

Von Interesse musste der Versuch, die Dampfdichte des Hexamethylamins zu bestimmen, sein, doch bot derselbe Schwierigkeit wegen der gleichzeitigen Erfordernisse der Anwendung des Vacuums und der hohen Temperatur von 250—270°, welche der Zersetzungstemperatur des Produktes sehr nahe liegt. Am leichtesten schien mir zur Besiegung dieser Schwierigkeiten die Anwendung des Grabowski'schen Dampfdichteapparates<sup>1)</sup> mit auf gegen 800 mm verlängerten Röhren zu sein, doch habe ich auch mit diesem Apparate nur theilweisen Erfolg mitzutheilen.

I. 0.0237 g gaben bei ca. 270° 48.6 ccm Dampf von 177 mm Druck, gegen 48.2 ccm Luft von 177 mm Druck. Das Volum der Luft war nach dem Erkalten 34 ccm von 20° und 114.5 mm Druck. Hieraus ergibt sich nach  $\frac{0.0237 \cdot 0.992}{0.0061704}$  die Dampfdichte 3.809.

II. 0.0248 g gaben auf ähnliche Weise die Dampfdichte 3.889.

III. Die in einem grösseren Hofmann'schen Fläschchen enthaltene Menge 0.0541 g war augenscheinlich nicht mehr völlig zu vergasen, und es ergab sich hierbei die Zahl 6.26.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 138, 174.

Da sich für  $C_6H_{12}N_4$  die Dampfdichte 4.86, für  $C_3H_6N_2$  dagegen 2.43 berechnet, liegen die von mir gefundenen Zahlen 3.809 und 3.889 zwar in der Mitte der beiden Grössen, jedoch näher an der für  $C_6H_{12}N_4$  geforderten Zahl als an der kleineren<sup>1)</sup>.

Ferner habe ich das Hexamethylenamin-Platindoppelsalz Butlerow's näher untersucht. Zu seiner Bereitung muss man ohne Zusatz von Chlorwasserstoff und möglichst schnell operiren, da sich leicht Ammoniak abspaltet, welches als Platinsalmiak den Niederschlag verunreinigt.

Der gelbliche Niederschlag, welcher Platinchlorid hervorbringt, ist sehr fein, thonartig und lässt zuerst nur langsame Filtration zu; allmählich wandelt er sich in schöne, mikroskopische Octaëder um, lässt sich dann leicht abfiltriren, liefert dann jedoch bei der Analyse nicht mehr richtige Zahlen.

Mit der Saugpumpe möglichst schnell abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet, bildet das Salz ein gelbes Pulver, welches bei 80—85° ohne weitere Zersetzung Wasser verliert, bei gegen 100° jedoch, wie der auftretende Geruch nach Krebsen anzeigt, tiefere Zersetzung erleidet.

I. 0.3575 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 80° 0.0243 g Wasser und beim Glühen 0.0916 g Platin.

II. 0.3641 g gaben 0.0240 g Wasser und 0.0932 g Platin.

III. 0.4113 g gaben nach dem Glühen mit Kalk und kohlen-saurem Natrium 0.4573 g Chlorsilber.

IV. 0.3760 g gaben bei ca. 90° 0.0374 g Verlust, ferner 0.0967 g Platin.

Berechnet <sup>2)</sup> für ( $C_6H_{12}N_4, HCl$ ) <sub>2</sub> Pt Cl <sub>4</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
H <sub>2</sub> O	9.45	6.80	6.59	—	—
Pt	25.58	25.62	25.60	—	25.72
Cl	27.94	—	—	27.51	—

Ohne genügende Beachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln hergestellte Platinsalze gaben wechselnde Zahlen, welche für Wasser zwischen 4.75 und 8.15 pCt., für Platin zwischen 25.86 und 27.73 pCt. lagen.

Im Obigen glaube ich die Angaben Butlerow's, wonach 6 Atome Kohlenstoff im Hexamethylenamin enthalten sind, genügend bestätigt und zugleich einen neuen Beweis für die Existenz wasserhaltiger Platindoppelsalze organischer Basen geliefert zu haben.

<sup>1)</sup> Ich habe bei dieser Gelegenheit versucht, die Dampfdichte des Glycerins, welches fast ähnliche Schwierigkeiten wie das Hexamethylenamin bietet, da es bei 280° siedet und leicht zersetzlich ist, zu bestimmen, und mit 0.0177 g Substanz die Zahl 2.36, mit 0.0433 g (der zu grossen Menge) 5.40 erhalten, während die Formel  $C_3H_8O_3$  3.19 verlangt.

<sup>2)</sup> Atomgewichte nach L. Meyer und Seubert.

Mit Säuren spaltet Hexamethylenamin mit grosser Leichtigkeit Ammoniak ab und regenerirt Formaldehyd resp. Oxymethylen<sup>1)</sup>, seine Lösung reducirt folglich ammon-alkalische Silberlösung, falls man sie vorher kurze Zeit mit einigen Tropfen Säure erwärmt hat.

Natriumamalgam wirkt nicht (oder jedenfalls nur schwer) ein, denn als 2 g Hexamethylenamin in wässriger Lösung 1—2 Tage lang mit Natriumamalgam behandelt, dann mit Kohlensäure gesättigt, abgedampft und durch wiederholtes Lösen in Alkohol von Natriumcarbonat befreit unter obigen Vorsichtsmaassregeln mit Platinchlorid gefällt waren, gab 0.4077 g des Niederschlages bei 92° 9.69 pCt. Verlust und beim Glühen 25.75 pCt. Platin. Ob bei stärkerer oder sehr lange dauernder Einwirkung von Natriumamalgam Bildung anderer Produkte stattfindet, habe ich nicht untersucht.

Hexamethylenamin wird durch Erhitzen mit Methyljodür zersetzt. Mischungen von:

Hexamethylenamin . . . . .	1 g
Wasser . . . . .	1 »
Methylalkohol . . . . .	1 »
Methyljodür . . . . .	7 »

schiene sich beim Erhitzen auf 100° im Rohr wenig zu verändern, bei einige Stunden dauerndem Erhitzen auf 170°—200 dagegen war Reaktion eingetreten, denn beim Oeffnen der erkalteten Röhren entwichen heftig ziemlich schwer brennende Gase. Der mit Krystallen durchsetzte Röhreninhalt roch stark nach Krebsen oder Fischen, war gelb bis braun gefärbt, und eine Probe gab auf Zusatz von Natronlauge starken Ammoniakgeruch.

Die Krystalle gaben beim mehrfachen Umkrystallisiren aus heissem Wasser hübsche, weisse, meist opake Nadeln, bei langsamem Verdunsten grössere, durchsichtige Krystalle, und zwar erhielt ich nicht unbedeutende Mengen der Substanz, z. B. aus einer Röhre mit 2 g Hexamethylenamin einmal gegen 2½ g der Krystalle.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.4002 g gaben 0.229 g Wasser und 0.3451 g Kohlensäure.
- II. 0.3896 g gaben 0.2194 g Wasser und 0.3384 g Kohlensäure.
- III. 0.3509 g gaben 20.5 cem Stickstoff bei 12.5° C. und 737 mm Druck.
- IV. 0.3329 g gaben 20 cem Stickstoff bei 12.75° C. und 740.5 mm Druck.
- V. 0.4054 g beim kalten Füllen mit Silbernitrat 0.4707 g Jodsilber.

<sup>1)</sup> s. a. Legler, diese Berichte XIV, 603; Ann. Chem. Pharm. 217, 381; diese Berichte XVI, 1333.

	Berechnet	Gefunden					pCt.
	für $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$	I.	II.	III.	IV.	V	
C	23.89	23.52	23.76	—	—	—	
H	5.99	6.37	6.27	—	—	—	»
N	6.99	—	—	6.71	6.92	—	»
J	63.13	—	—	—	—	62.73	»
	100.00.						

Mit Silberoxyd digerirt, nimmt eine Lösung der Krystalle, indem Jodsilber sich abscheidet, sofort stark alkalische Reaktion an.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Krystalle stimmen somit auf Tetramethylammoniumjodür, und letzteres kann auf zweierlei Weise entstanden sein, nämlich, entweder sind die Methylengruppen des Hexamethylenamins hierzu verwandt, indem sie Wasserstoff aufgenommen haben, oder aber es ist in der hohen Temperatur Ammoniak abgespalten, und es hat dieses mit dem Methyljodür Tetramethylammoniumjodür gebildet; da nicht viel Jod frei geworden ist, möchte die letztere Reaktion die vorherrschende sein.

Ob das zugleich mit Ammoniak gebildete Formaldehyd noch vorhanden war, oder ob es, wie in meinen Versuchen mit Basen, oder in den Versuchen von Tistschenko<sup>1)</sup> durch Wirkung von Säure und hoher Temperatur in andere Stoffe, etwa Ameisensäure und Methylalkohol, umgewandelt worden ist, habe ich nicht geprüft.

#### b) Ueber Anhydroformaldehydanilin.

Die Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak auf Formaldehyd unter Wasserabspaltung und Bildung des schön krystallisirten Hexamethylenamins einwirkt, sowie die Existenz zahlreicher, unter Wasseraustritt entstandener Aminderivate anderer Aldehyde, legten den Gedanken der Einwirkung verschiedener Amine auf Formaldehyd nahe, und in der That zeigte bald der Versuch, dass Anilin in glatter Weise auf Formaldehyd einwirkt.

Bringt man zu Rohformaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur Anilin, so löst das letztere sich sofort auf, die klare Flüssigkeit trübt sich jedoch nach einiger Zeit (meist nach einigen Stunden), und allmählich scheiden sich eine Menge schöne seidenglänzende, weisse, sehr lockere, nadelige oder blätterige Krystalle ab. Zuweilen findet dies erst nach Zusatz von etwas Wasser zu dem methylalkoholreichen Rohformaldehyd statt.

85 g Rohformaldehyd aus der ersten Vorlage<sup>2)</sup> und 5—6 g Anilin schienen das beste Verhältniss zu sein, denn 9 g Anilin gaben ausser den Krystallen ein sie tränkendes Oel, 3 g Anilin waren dagegen zu

<sup>1)</sup> Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St. Petersburg t. XIII (1883), 11.

<sup>2)</sup> Siehe die ausführliche Abhandl. S. 362, 364, 367.

wenig, denn in dem Filtrate von den Krystallen brachten 2 g Anilin wieder Krystalle hervor; aus dem dann gewonnenen Filtrate fällt zwar Anilin nichts mehr, wohl aber schied Wasser noch einige Krystalle ab.

Die abfiltrirten, mit Wasser gewaschenen, gepressten und an der Luft getrockneten Krystalle bildeten eine leichte, seidenglänzende, kaum gelbliche Masse.

In Wasser sind sie so gut wie unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, und beim Kochen mit Wasser oder Alkohol tritt Zersetzung ein. Aether löst die Krystalle etwas leichter und lässt sie beim Verdunsten zurück, Chloroform, Benzol und Toluol lösen sie leicht und können zum Umkrystallisiren dienen.

Die Substanz lässt sich nicht unzersetzt schmelzen, denn wenn sie auch bei gegen  $140^{\circ}$  flüssig zu werden scheint, bleibt doch stets ein Theil ungeschmolzen, welcher bei gegen  $180^{\circ}$  sich stark vermindert, aber bei  $197^{\circ}$  noch nicht ganz verschwunden ist. Zugleich tritt Braunfärbung ein.

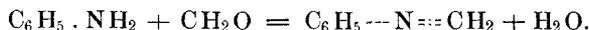
Verdünte Salzsäure löst das Produkt kaum, concentrirte löst es, doch tritt bald röthliche oder bräunliche Färbung ein. Eine solche Lösung, welche über Kalk amorph eingetrocknet war, löste sich theilweise in Wasser unter starker Gelbfärbung. Ammoniak fällt die färbende Substanz als weisse Flocken, Säuren lösten sie wieder mit der ursprünglichen Färbung.

Die Analyse des aus Formaldehyd und Anilin erhaltenen, über Schwefelsäure getrockneten Produktes gab folgende Zahlen:

- I. 0.2364 g gaben 0.6935 g Kohlensäure und 0.1500 g Wasser.  
 II. 0.2157 g gaben 25.7 cem Stickstoff von  $13^{\circ}$  C. und 739 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>7</sub>	80	80.01	— pCt.
H <sub>7</sub>	6.67	7.05	— »
N	13.33	—	13.69 »

Hiernach besitzt der beschriebene Körper die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$  und ist aus gleichen Molekülen Anilin und Formaldehyd durch Austritt von Wasser entstanden:



Der rationelle Name ist demnach:

Anhydroformaldehydanilin<sup>1)</sup>.

Ob die Molekulargrösse durch  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$  oder, wie es wahrscheinlicher ist, durch eine grössere Formel ausgedrückt wird, wage ich nicht zu entscheiden.

<sup>1)</sup> Die analogen Verbindungen aus anderen Aldehyden und Aminen findet man, wenn nicht einfach unter den Namen der Ausgangsbestandtheile, unter

Da die Verbindung von Anilin und Formaldehyd nach brieflicher Mittheilung vor Kurzem ebenfalls von anderer Seite hergestellt worden ist, enthalte ich mich weiteren Arbeitens über dieselbe und begnüge mich hinzuzufügen, dass Hr. Dr. Hölzer hieselbst gefunden hat, dass Toluidin eine, wie es scheint analoge, gut krystallisirende Verbindung liefert.

Methylanilin lieferte mir mit Formaldehyd nur ein Oel, aus Harnstoff und Formaldehyd hat dagegen Dr. Hölzer ein festes, schwer lösliches Derivat erhalten.

Die oben beschriebene, gut krystallisirte Verbindung ist verschieden von dem aus Methylenjodür und Anilin<sup>1)</sup> erhaltenen, amorphen Körper, und sie findet auch kein Analogon in dem entsprechenden Derivate des Acetaldehydes, denn dieses ist, u. A. von Schiff<sup>2)</sup>, unter heftiger Reaktion dargestellt, amorph, gummi- oder harzartig, und auch mir gelang es nicht, letzteres in fester Form zu gewinnen, indem aus Lösungen von wenig Acetaldehyd in Methyl- oder Aethylalkohol mit Anilin selbst bei 0° nur ölige Produkte ausfielen. Vom Valeraldehyd existirt jedoch das blättrig krystallinische Derivat<sup>3)</sup>, ebenso die ähnlichen krystallisirten Reaktionsprodukte von Anilin mit Glyoxal<sup>4)</sup>, Benzaldehyd<sup>5)</sup>, *p*-Nitrobenzaldehyd<sup>6)</sup> u. s. w.

Es möge darauf hingewiesen werden, dass die Reaktion von Formaldehyd auf Amine ein einfaches Mittel bietet, ohne andere Veränderung die empirische Zusammensetzung der letzteren um 1 Atom Kohlenstoff zu erhöhen<sup>7)</sup>.

---

verschiedenen Namen in der Literatur aufgeführt. Ich ziehe einstweilen vor, die beschriebene Verbindung ausser mit den Namen der Ausgangsbestandtheile mit der die Bildung näher andeutenden Bezeichnung »Anhydro« zu versehen (siehe auch H. Hübner, Ann. Chem. Pharm. 208, 278).

1) Lermontoff, diese Berichte VII, 1255.

2) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 343.

3) Lippmann und Strecker, diese Berichte XII, 831.

4) H. Schiff, diese Berichte XI, 831.

5) Laurent et Gerhardt, Compt. rend. des travaux de chimie 1850, 488. — H. Schiff, Bull. Soc. chim. (2) II, 456. — Borodin, Journ. f. pr. Chem. 75 (1859), 19. — Coeh, diese Berichte XI, 248.

6) O. Fischer, diese Berichte XIV, 2525.

7) Cinchonin reagirt, wenigstens in der Kälte, anscheinend nicht auf Formaldehyd.

---