

196. A. W. Hofmann: Umwandlung des Anilins in Toluidin.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXVI.)

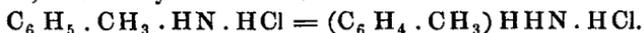
(Eingegangen am 7. August.)

Während die vorstehende Abhandlung gesetzt wurde, hab' ich im Anschluss an die dort beschriebenen Versuche noch einige Beobachtungen gemacht, die ich kurz anführen möchte, weil ich wegen der Herbstferien diese Untersuchungen auf längere Zeit unterbrechen muss.

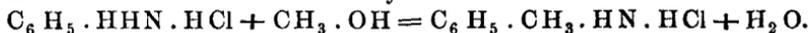
Angesichts der über die Einwirkung hoher Temperaturen auf das Trimethylphenylammoniumjodid eingesammelten Erfahrungen musste sich naturgemäss die Frage aufwerfen, ob nicht ähnliche Verschiebungen der Methylgruppen, wie sie sich bei der quartären Verbindung gezeigt hatten, auch beim starken Erhitzen tertiärer und secundärer Ammoniumsalze eintreten würden. Der Versuch hat auf diese Frage bejahend geantwortet.

Die Erscheinungen gestalten sich im Allgemeinen ganz im Sinne der Auffassung, welche sich aus den früheren Beobachtungen herausgebildet hat. Ich beabsichtige, nach den Ferien die hier flüchtig angedeuteten Reactionen eingehend zu erforschen, heute sei es mir nur gestattet, die glückliche Lösung einer Aufgabe zu erwähnen, mit der ich mich in den letzten Jahren häufig, bisher aber stets ohne Erfolg, beschäftigt habe.

Die Salze des Methylanilins — die Versuche wurden mit dem Chlorhydrat und Jodhydrat angestellt — lassen sich stundenlang auf 220 bei 230° erhitzen, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Wird aber die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Bleis (335°) gesteigert, so tritt die Methylgruppe aus dem Amidrest in den Benzolrest über; das Methylanilin hat sich in Toluidin verwandelt.



Es ist für diesen Zweck nicht nöthig, das Methylanilin erst im reinen Zustande darzustellen. Vermischt man 1 Mol. reines Anilinchlorhydrat mit 1 Mol. Methylalkohol und erhitzt dieses Gemenge mehrere Stunden lang unter Druck auf 230—250°, so erhält man eine gelbe durchsichtige Harzmasse von Honigconsistenz, welche ihrer Hauptmasse nach aus salzsaurem Methylanilin besteht.



Einen Tag lang auf 350° erhitzt, hat sich der Röhreninhalt vollständig verändert. An Stelle des durchsichtigen, zähflüssigen Harzes ist eine feste, schön krystallinische Masse getreten; das secundäre Salz hat sich in primäres verwandelt. Die Krystallmasse löst sich im Wasser fast ohne Rückstand; auf Zusatz von Alkali steigt die Base als braunes Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Oelschicht von der Salzlösung abgenommen und im Wasserdampfstrom destillirt, so geht ein farbloses Liquidum über, welches in der

Vorlage alsbald zu einer blendend weissen Masse von Toluidin erstarrt. In dieser Reaction entstehen nur wenige Nebenproducte.

Das so erhaltene Toluidin zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 45° . Es wurde zum Ueberflusse noch durch eine Platinbestimmung identificirt. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Platin	31.51	31.33.

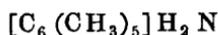
Bemerkenswerth ist es jedenfalls, dass jodwasserstoffsaurer Methylanilin auf dieselbe Weise erhitzt, wie das Chlorhydrat, kein starres, wohl aber flüssiges Toluidin geliefert hat. Für den Augenblick muss ich es unentschieden lassen, welches der flüssigen Toluidine sich in diesem Falle bildet.

Ich werde nun versuchen, ob sich in ähnlicher Weise Homologe der Amine anderer Klassen, sowie einiger der in dem Organismus der Pflanzen auftretenden Basen erhalten lassen. Von ganz besonderem Interesse wird in dieser Beziehung die Untersuchung des Naphtylamins sein. Die Darstellung der methylirten Naphtylamine schien nach einigen Beobachtungen, welche vorliegen, Schwierigkeiten zu bieten; wenn man aber bei mässigen Temperaturen arbeitet, so erhält man sowohl das monomethylirte und dimethylirte Naphtylamin als auch die Ammoniumbase sehr leicht. Die Salze dieser Verbindungen zeichnen sich durch ihre besondere Krystallisationsfähigkeit aus; ich habe aber noch nicht Zeit gehabt, die Einwirkung der Wärme auf dieselben zu studiren.

Noch will ich hier schliesslich bemerken, dass auch die Nebenproducte, welche bei der Einwirkung der Wärme auf das trimethylirte Phenylammoniumjodid entstehen, nicht ohne ein gewisses Interesse zu sein scheinen. Schon hab' ich aus der kleinen Menge ganz hoch siedender Basen, welche bei 330° entstehen, ein prachtvoll krystallisirendes Amin abgeschieden, welches nach der Analyse des Chlorhydrats und des Platinsalzes die Zusammensetzung

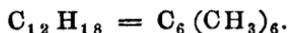


besitzt, und sich bei näherer Untersuchung wahrscheinlich als



ausweisen wird.

Endlich tritt in dieser Reaction auch noch ein schön krystallisirender Kohlenwasserstoff auf, welcher bei 136° schmilzt und zwischen 230° und 240° siedet. Einige Verbrennungen dieses Körpers, die noch weiterer Bestätigung bedürfen, führen zu der einfachen Formel



Darf man diesen Kohlenwasserstoff wirklich als sechsfach methy-
lirtes Benzol ansprechen? Wäre dem so, so müsste die Oxydation
desselben Ergebnisse liefern, welche einer näheren Erforschung wohl
würdig wären.

**197. H. Salkowski: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf
Nitranssäure und des Phenylendiamins von Griess.**

(Eingegangen am 2. August.)

Die Mittheilung der Hrn. V. Meyer und C. Wurster „über
einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols“ im letzten Hefte dieser
Berichte veranlasst mich, schon jetzt über einige Versuche zu berich-
ten, welche zum Theil denselben Gegenstand behandeln, obwohl die-
selben noch nicht ganz zum Abschluss gelangt sind.

Beim Lesen der ausführlichen Abhandlung von Griess, über die
Uramidobenzoësäure*), war ich genau durch dieselbe Schlussfolgerung,
welche in der eben erwähnten Mittheilung ausgedrückt ist, zu dem
Resultat gekommen, dass dem neuen, von Griess beschriebenen,
Phenylendiamin die Stellung 1, 2 zukomme, falls man die Amido-
benzoësäure als einen Körper der 1, 3 Reihe ansieht. Dieses Resultat
befindet sich im Widerspruch mit der bisherigen Annahme, wonach
eines der beiden anderen Phenylendiamine, das β -Phenylendiamin von
Hofmann, die Amidogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen
besitzen soll, eine Annahme, die auf der leicht zu bewirkenden Um-
wandlung desselben in Chinon und der Voraussetzung der 1, 2 Stellung
des letzteren beruht. Die Einwände, welche in jüngster Zeit von
Barth gelegentlich seiner Untersuchungen über die Protokatechusäure
gegen diese letztere Voraussetzung gemacht sind, forderten umso mehr
zu einer neuen Untersuchung der beregten Frage auf, als man ausser
für das β -Phenylendiamin noch für eine Anzahl anderer Biderivate des
Benzols aus der indirekten Bildung von Chinon oder Hydrochinon die
1, 2 Stellung gefolgert hat (vergl. die Tabelle von V. Meyer in den
Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 22.).

Ausser diesem allgemeinen Interesse hatte die Frage nach der
Constitution des isomeren Phenylendiamins für mich noch ein speci-
elles, weil ich die Constitution des von mir vor Kurzem (diese Be-
richte V, 10) beschriebenen Triamidobenzols durch Ueberführung in
eines der Phenylendiamine zu ermitteln hoffe (nämlich durch Ersetzung
von NH_2 durch H in der als Ausgangsmaterial dienenden Dinitro-

*) Journal für prakt. Chemie V, 227.