

II. Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf Toluidin;

von *R. J. Morley* und *J. S. Abel*,

Assistenten an dem Royal College of Chemistry.

(Gelesen vor der Chemical Society of London.)

Die Chemiker sind bekannt mit den Resultaten, welche Dr. Hofmann bei seinen Untersuchungen über die organischen Basen erhalten hat. Sie führten ihn zu der Annahme von vier Gruppen von Basen, abgeleitet von dem Ammoniak durch die Vertretung der verschiedenen Wasserstoffäquivalente desselben durch organische Radicale. Er fand zu derselben Zeit eine einfache Methode, um zu bestimmen, in welche Gruppe eine organische Base gehört. Diese Methode besteht, wie bekannt, darin, die fragliche Substanz mit der Jodverbindung eines Alkoholradicals zu behandeln.

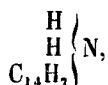
Die Untersuchung, welche wir in dem Folgenden mittheilen werden, ist auf Veranlassung Prof. Hofmann's unternommen und unter seiner gütigen Leitung ausgeführt worden; sie betrifft eine organische Base, welche schon öfters die Aufmerksamkeit der chemischen Gesellschaft in Anspruch genommen hat, das Toluidin.

Der Ursprung dieses Körpers, welcher von Stufe zu Stufe aus Toluylsäure, Toluol und Nitrotoluol sich bildet, stellt die Substanz in dieselben Reihe mit Anilin, dessen Bildung aus Benzoësäure, Benzol und Nitrobenzol wohl bekannt ist. Die vollkommene Homologie des Toluidins und des Anilins ist ausserdem auf das Bestimmteste durch ihre physikalischen Eigenschaften dargethan. Die Constitution des Anilins ist festgestellt, und es darf wohl als ausgemacht gelten, daß diese Substanz in ihren Salzen betrachtet werden muß als Ammonium, in dem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_5$, d. i. Phenyl, ver-

treten ist, oder im freien Zustande als Ammoniak, in dem ein Aequivalent Wasserstoff durch dasselbe Radical vertreten ist.

Salze		Freie Basen.	
Chlorammonium	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{NCl} \right.$	Ammoniak	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$
Salzs. Anilin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{NCl} \right.$ C_{12}H_5	Anilin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \text{N} \right.$ C_{12}H_5

Wenn Toluidin homolog mit Anilin ist, so muß seine Constitution ganz dieselbe seyn, so daß, wenn letzteres in der That obige Constitution hat, das Toluidin ausgedrückt werden muß durch die Formel



wonach es ein Ammoniak ist, in dem ein Aequivalent Wasserstoff durch Toluyl C_{14}H_7 vertreten ist, und es ist dieses die Constitution, welche Dr. Hofmann in seiner Abhandlung über die Basen für das Toluidin angenommen hat. — Die Beweisführung der Richtigkeit dieser Annahme bildet den Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung. Wir gehen schnell über die Darstellung des Toluols aus Steinkohlentheeröl hinweg; wir hatten aber eine große Anzahl von Destillationen auszuführen, bis das Toluol endlich bei 111°C . siedete. Die Ueberführung des Toluols in Nitrotoluol ist mit Schwierigkeit verbunden; Wärme kann nur vorsichtig angewendet werden, sonst entsteht eine beträchtliche Menge Dinitrotoluol, welches sich leichter als Dinitrobenzol zu bilden scheint. Die Reduction des Nitrotoluols endlich durch Schwefelwasserstoff ist äußerst zeitraubend; sie kann nur durch oftmalige Sättigung und Destillation be-

wirkt werden. Das rohe Toluidin wurde in der Form des oxalsauren Salzes gereinigt. Wegen der Leichtigkeit, mit der das Jodäthyl zu erhalten ist, wählten wir diese Verbindung zur Behandlung des Toluidins für die folgenden Versuche.

Wir geben sogleich die Resultate, welche wir bei diesen Versuchen erhalten haben.

Aethyltoluidin.

Eine Portion Toluidin wurde mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in eine Röhre eingeschlossen und während zwei oder drei Tagen der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Das Toluidin mischte sich mit dem Jodäthyl und das Ganze erstarrte zu einer krystallinischen Masse.

Die Röhre wurde nun geöffnet und der Ueberschuss des Jodäthyls im Wasserbade abdestillirt, wobei Aethyltoluidinjodür als ein schweres Oel von eigenthümlichem, zwiebelartigem Geruch zurückblieb. Dieses Oel wurde durch Destillation mit einer starken Kalilösung bei einer ziemlich hohen Temperatur zersetzt, wobei ein farbloses Oel, welches leichter als Wasser war und einen eigenthümlichen Geruch besaß, überdestillirte. Dieses Oel, die neue Base, wurde von dem mit übergegangenen Wasser getrennt und über Kalihydrat getrocknet. Bei der Rectification ergab sich ein Siedepunkt von 217° C. und ein spec. Gewicht von 0,9391 bei 15°,5 C.

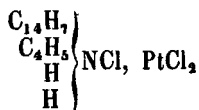
Die Vergleichung der Siedepunkte von Anilin (circa 180° C.) und Toluidin (200° C.) hätte erwarten lassen sollen, daß durch Einführung von 4 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff in letztere Base der Siedepunkt um ungefähr 40° C. steigen werde. Es scheint aber, als ob jene Regel nicht in allen Fällen dieser Art gültig bleibt, insofern Dr. Hofmann einen ähnlichen Fall mit Aethylanilin beobachtet hat.

Platinsalz des Aethyltoluidin. — Es war zuerst bereitet worden durch Zufügen eines Ueberschusses von Salzsäure

zu der Flüssigkeit, von der die Base getrennt worden war und welche eine starke alkalische Reaction zeigte. Die so gebildete Chlorverbindung wurde in einem Wasserbade eingedampft, bis, nach dem Zusatz von Chlorplatin, das Doppelsalz beim Erkalten herauskrystallisirte. Auf diesem Wege wurde eine beträchtliche Menge eines schön krystallisirten Salzes erhalten, das nach dem Waschen mit Alkohol eine hellgelbe Farbe zeigte. Zur Analyse wurde ein Theil der Krystalle im Wasserbade getrocknet, bis das Gewicht constant war, und dann wie gewöhnlich verbrannt. Die Menge Platin, welche wir erhielten, war etwas zu groß für Aethyltoluidin, ein Umstand, der wohl der Gegenwart einer Spur von Toluidin in der Flüssigkeit, aus der das Salz dargestellt war, zuzuschreiben ist. Ein Versuch, das Salz umzukrystallisiren, zog den vollständigen Verlust unserer Substanz durch Zersetzung nach sich. Eine neue Menge der Chlorverbindung wurde aus reiner Base dargestellt. Beim Vermischen der abgedampften salzsauren Lösung mit Platinchlorid entstand ein Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Platinchlorids wieder auflöste und nicht wieder erhalten werden konnte. Es war nöthig, die Platinlösung sehr vorsichtig hinzuzufügen und nach der Bildung des Niederschlags Alkohol zuzusetzen. Dieser löste das Salz, aber setzte es nach einer kurzen Zeit beim Umrühren wieder ab. Auf diesem Wege wurde nicht ohne große Mühe eine genügende Menge Platinsalz für eine neue Bestimmung erhalten. Das in Alkohol sehr lösliche Doppelsalz wurde mit Aether gewaschen. Es fand sich, daß es bei 100° C. zersetzt wurde. Weil die Farbe dunkler wurde, ohne daß das Gewicht constant geworden wäre, so wurde das Salz für die Analyse in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure getrocknet.

0,1580 Grm. des Platinsalzes gaben 0,0460 Grm. Platin
= 29,11 pC.

Nach der Formel $C_{11}H_{13}N$, HCl , $PtCl_2$ oder

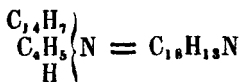


sollte der Gehalt an Platin 28,93 pC. betragen.

Der nächste Schritt war, die Zusammensetzung der Base durch eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu bestätigen. Da das Platinsalz so schwer zu erhalten war, so verbrannten wir die Base selbst, und da sie, wie Anilin, Toluidin u. s. w. sich beim Aufbewahren bräunt, so wurde sie zu diesem Zwecke vor der Analyse von neuem destillirt.

0,1425 Grm. der Substanz gaben 0,4175 Grm. Kohlensäure und 0,1255 Grm. Wasser, welchen Zahlen 79,90 Kohlenstoff und 9,78 Wasserstoff in 100 Theilen entsprechen.

Die Formel :



erfordert folgende Werthe :

	Rechnung		Versuch
18 Aeq. Kohlenstoff	108	80,00	79,90
13 „ Wasserstoff	13	9,63	9,78
1 „ Stickstoff	44	10,37	—
	135	100,00.	

Diese Zahlen beweisen hinlänglich die Zusammensetzung des Aethyltoluidins. Aethyltoluidin bildet krystallinische Verbindungen mit Oxalsäure und Schwefelsäure.

Diäthyltoluidin.

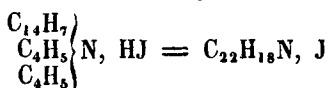
Eine Portion der Aethylbase wurde weiter mit einem Ueberschuß von Jodäthyl in eine Röhre eingeschlossen und, um Diäthyltoluidin zu bilden, zwei oder drei Tage der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt. Nach dieser

Zeit bildeten sich beim Erkalten und gelinden Umschütteln plötzlich schöne Krystalle durch die ganze Masse der Flüssigkeit; beim Eintauchen der Röhre in das Wasserbad lösten sie sich wieder. Der Ueberschufs von Jodäthyl wurde wie im vorigen Falle getrennt, wobei die Jodverbindung des Diäthyltoluidins zurückblieb; sie krystallisirte in schönen sechsseitigen Prismen und ist so löslich in Wasser, dafs es kaum aus demselben zu krystallisiren ist.

Das Salz schied sich in öligen Tropfen aus der wässrigen Lösung aus, und nahm beim Berühren mit einem Glasstab eine krystallinische Form an. Es scheint durch Alkohol und auch bei länger dauernder Berührung der Luft zersetzt zu werden.

Für die Analyse wurde etwas von dem umkrystallisirten Salz im verdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet (es fand sich, dafs die Krystalle im Wasserbade zersetzt werden), in Wasser gelöst und das Jod durch salpetersaures Silber in der gewöhnlichen Art gefällt.

0,313 Grm. der Jodverbindung gaben 0,252 Grm. Jodsilber, entsprechend einem Gehalt von 43,45 pC. Jod. Die Formel



erfordert 43,66 pC. Jod; das Resultat zeigt, dafs die Krystalle die obige Zusammensetzung haben.

Der Rest des Salzes wurde mit Kali destillirt und die Base auf diese Weise in Freiheit gesetzt.

Diäthyltoluidin ist farblos und besitzt einen Geruch dem des vorigen Körpers ähnlich. Nach der Rectification über Kali war der Siedepunkt desselben bei 229° C., es zeigt hier also wieder sich eine Abweichung von der Regel. Das spec. Gewicht war bei 15°,5 C. 0,9242.

Die Darstellung des Platinsalzes dieser Base zeigte unüberwindliche Schwierigkeiten; es konnte nur als eine harzige

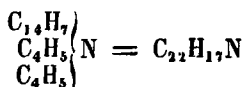
Masse erhalten werden, die zu krystallisiren alle Versuche vergebens waren.

Es wurde noch eine Analyse der Base gemacht.

0,1495 Grm. Substanz gaben 0,4435 Grm. Kohlensäure und 0,1410 Grm. Wasser, entsprechend folgenden Procenten :

Kohlenstoff	80,90
Wasserstoff	10,47.

Die Formel



erfordert folgende Werthe :

		Berechnung		Versuch
22	Aeq. Kohlenstoff	132	80,98	80,90
17	„ Wasserstoff	17	10,43	10,47
1	„ Stickstoff	14	8,59	—
		163	100,00.	

Die erhaltenen Resultate stimmen genügend mit der Formel überein.

Triäthyltoluylammoniumoxydhydrat. — Es blieb uns nun noch übrig, die flüchtige in eine fixe Base, jenen ähnlich, welche Dr. Hofmann mit dem Ausdruck Ammoniumbasen bezeichnet hat, überzuführen. Die Bildung solch einer Substanz durch die Einführung eines weiteren Aequivalentes C_4H_5 in das zusammensetzende Diäthyltoluidin müßte über jeden Zweifel hinaus die Homologie von Anilin und Toluidin feststellen. Eine solche neue Base würde Triäthyltoluidinoxid oder Triäthyltoluylammoniumoxyd genannt werden müssen. Zu diesem Zwecke schmolzen wir die letzterwähnte Base mit einem Ueberschuß von Jodäthyl in eine Röhre ein und setzten sie während einiger Tage einer Temperatur von 100° C. aus, bis sich prismatische Krystalle einer Jodverbindung in der Lösung gebildet hatten.

Nach dem Abdestilliren des Ueberschusses von Jodäthyl blieb die Jodverbindung der neuen Base als ein schweres Oel zurück; dieses wurde zersetzt durch Erwärmung mit frisch gefälltem Silberoxyd, wobei das Triäthyltoluylammoniumoxyd in Lösung ging und Jodsilber sich ausschied.

Die filtrirte Lösung zeigte einen sehr bitteren Geschmack und stark alkalische Reaction. Gegen die Salze der Metalloxyde zeigte eine Lösung dieser Base in vielen Fällen Gleichheit mit Kali und mit Dr. Hofmann's Teträthylammoniumoxyd; so wurden mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magnesiasalzen weisse, im Ueberschufs des Fällungsmittels unlösliche Niederschläge gebildet.

Folgendes ist eine Uebersicht der Reactionen dieses Körpers :

Barytsalze. — Weisser Niederschlag des Hydrats der Erde, unlöslich im Ueberschufs der Base.

Strontiansalze. — Weisser Niederschlag des Hydrats der Erde, unlöslich im Ueberschufs der Base.

Kalksalze. — Weisser Niederschlag des Hydrats der Erde, unlöslich im Ueberschufs der Base.

Magnesiasalze. — Weisser Niederschlag des Hydrats der Erde, unlöslich im Ueberschufs der Base.

Thonerdesalze. — Weisser gelatinöser Niederschlag, löslich in grossem Ueberschufs der Base.

Chromsalze. — Grünes Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschufs der Base.

Nickelsalze. — Grünes Oxydul, unlöslich im Ueberschufs.

Kobaltsalze. — Röthliches Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschufs.

Mangansalze. — Weissliches Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschufs.

Eisenoxydsalze. — Braunes Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschufs.

Eisenoxydulsalze. — Grünes Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschuß.

Zinksalze. — Oxydhydrat, löslich im Ueberschuß.

Bleisalze. — Weisses Oxydhydrat, löslich im Ueberschuß.

Silbersalze. — Braunes Oxyd, im Ueberschuß unlöslich.

Quecksilberoxydulsalze. — Schwarzes Oxydul, unlöslich im Ueberschuß.

Quecksilberoxydsalze. — Weißer Niederschlag, im Ueberschuß unlöslich.

Kupfersalze. — Blaues Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschuß, beim Kochen schwarz werdend.

Kadmiumsals. — Weisses Oxydhydrat, im Ueberschuß unlöslich.

Wismuthsalze. — Weisses Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschuß.

Antimonsalze. — Weisses Oxydhydrat, im Ueberschuß löslich.

Zinnoxydulsalze. — Weisses Oxydulhydrat, löslich im Ueberschuß.

Zinnoxydsalze. — Weisses Oxydhydrat, löslich im Ueberschuß.

Goldsalze. — Gelber Niederschlag des Doppelsalzes.

Platinsalze. — Gelber Niederschlag des Doppelsalzes.

Platindoppelsalz. — Beim Vermischen der Chlorverbindung der Base mit Platinchlorid bildete sich ein starker, schön krystallisirter Niederschlag des Platinsalzes; er war fast unlöslich in kaltem Wasser, wurde aber leicht durch heisses Wasser gelöst, aus welcher Lösung er in prächtigen Nadeln krystallisirt. Das Salz wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

Beide, das ursprüngliche und das umkrystallirte Salz, wurden analysirt.

I. 0,1640 Grm. des Platinsalzes gaben 0,0410 Grm. Platin.

II. 0,6100 Grm. des Platinsalzes gaben 0,1515 Grm. Platin.

	Berechnet in 100	Gefunden in 100
Platin	24,85	24,91.

Das umkrystallisirte Salz gab bei der Verbrennung :

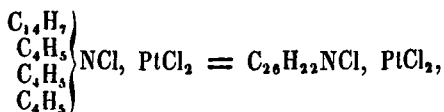
0,5212 Grm. Platinsalz 0,1292 Grm. Platin.

	Berechnet	Versuch
Platin	24,85	24,5.

Es scheint daher, daß dieses Platinsalz, wie einige durch Dr. Hofmann beobachtete, beim Umkrystallisiren Platin verliert. Für die Verbrennung wurde das ursprüngliche Salz angewendet.

0,5300 Grm. des Platinsalzes gaben 0,7600 Grm. Kohlensäure, 0,2690 Grm. Wasser und 0,1310 Grm. Platin.

Die Werthe entsprechen der Formel



wie die folgende Zusammenstellung mit den gefundenen Zahlen zeigt; es kann danach kein Zweifel über die Formel des analysirten Salzes bleiben.

	Berechnung		Versuch
26 Aeq. Kohlenstoff	156	39,27	39,11
22 „ Wasserstoff	22	5,54	5,64
1 „ Stickstoff	14	3,52	—
1 „ Platin	98,7	24,85	24,71
3 „ Chlor	106,5	26,82	—
	397,2	100,00.	

Die vorstehend mitgetheilten Versuche zeigen das Bestehen der folgenden Basen, welche wir neben diejenigen stellen, die sich von dem homologen Phenyl ableiten.

Phenylamin o. Anilin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	Toluyllamin o. Toluidin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{C}_{14}\text{H}_7 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$
Aethylanilin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	Aethyltoluidin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{14}\text{H}_7 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$
Diäthylanilin	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	Diäthyltoluidin	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{14}\text{H}_7 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$
Triäthylanilin	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	Triäthyltoluidin	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{14}\text{H}_7 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$

Zum Schlufs fügen wir hinzu, dafs die Verbrennung dieses Platinsalzes sowohl, als auch die Verbrennungen überhaupt, welche im Laufe dieser Untersuchung ausgeführt wurden, mit Gasfeuer gemacht worden sind. Es verdient bemerkt zu werden, dafs, um vollständige Verbrennung zu erzielen, die Flüssigkeiten in kleinen offenen Röhrchen, welche Kupferoxyd und ein wenig gepulvertes chloresaures Kali enthielten, gewogen wurden. Durch den hierbei am Ende der Verbrennung freiwerdenden Sauerstoff wurde die vollständige Verbrennung kleiner Kohlentheilchen erzielt, welche sonst zurückgeblieben wären.

III. Ueber das Vorkommen von Trimethylamin in der Lake eingesalzener Häringe;

von G. H. Winkles.

In der zehnten Abhandlung von Dr. Hofmann's „Beiträgen zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen“ *) findet sich folgende Bemerkung über Propylamin :

*) Diese Annalen LXXIX, 29.