

Leitet man Kreosotdampf über erhitzten Zinkstaub, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich durch fractionirte Destillation in zwei Bestandtheile zerlegen läßt, die sich als Toluol und Anisol erweisen. Das Toluol kann aber nur durch die reducirende Wirkung des Zinkstaubes auf Kresylalkohol entstanden sein.

Wird Kreosot mit concentrirter Salzsäure auf 150⁰ erhitzt, so bilden sich: Chlormethyl, Brenzkatechin und Kresylalkohol.

Wird Kreosot der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat ausgesetzt, so bilden sich Brenzkatechin und Kresylalkohol.

Aus diesen Versuchen, denen ich noch andere hinzuzufügen mir vorbehalte, erhellt auf das deutlichste die Anwesenheit von Kresylalkohol im rheinischen Buchenholztheerkreosot; dafs derselbe noch nicht früher darin nachgewiesen wurde, erkläre ich mir aus dem eben erwähnten Umstande, dafs Guajacol und Kresylalkohol bei derselben Temperatur sieden, also durch fractionirte Destillation nicht von einander zu trennen sind.

27. A. W. Hofmann: Ueber das Menaphtylamin.

In einer der Gesellschaft am 10. Februar mitgetheilten Arbeit über die Menaphtoxylsäure und ihre Abkömmlinge *) heisst es gegen das Ende: „Noch muß ich schliesslich zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne dafs ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschlufs zu bringen. Sie betreffen die Darstellung des der Menaphtoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxalates mit einem ameisensauren Salze, und endlich die Ueberführung des Cyannaphtyls in das wasserstoffreichere Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, dafs ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können.“

Ich habe seitdem Gelegenheit gehabt, zu diesen Versuchen zurückzukehren, und bin zunächst so glücklich gewesen, durch eine kleine Modification der Darstellungsweise die Aminbase der Menaphtanreihe in gröfserer Menge zu erhalten.

Bekanntlich hat Hr. Mendius, nachdem er das merkwürdige Verhalten der Nitrile, noch 2 Wasserstoffmoleküle zu fixiren, entdeckt hatte, den Wasserstoff *in condicione nascendi* auch auf die Amide einwirken lassen, in der Hoffnung, den Sauerstoff derselben durch Wasserstoff zu ersetzen und auch auf diese Weise die primären Monamine zu erhalten. Diese Versuche haben indessen nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Angesichts der grofsen Schwierigkeit, mit

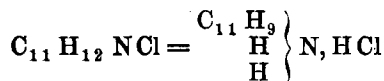
*) Diese Berichte S. 38.

welcher sich das Cyannaphtyl wasserstoff — es wurden selbst bei Anwendung ziemlich großer Mengen von Cyannaphtyl und wochenlang fortgesetzter Einwirkung nur äußerst geringe Mengen von Menaphtylamin, stets aber, neben dem unzersetzt gebliebenen Cyannaphtyl, erhebliche Quantitäten von Menaphtoxylamid und selbst von Menaphtoxylsäure erhalten — schien es mir von Interesse, zu versuchen, ob das aus dem Nitril so leicht entstehende geschwefelte Amid leichter angegriffen werde, als das Nitril selbst. Dieser Versuch hat zu einem ganz befriedigenden Ergebnisse geführt. Versetzt man eine alkoholische Auflösung von Menaphtothiamid mit Salzsäure, so entwickeln sich beim Einstellen einer Zinkstange alsbald reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Man fährt fort Salzsäure und Zink, und gelegentlich auch etwas Alkohol zuzusetzen, bis sich nur noch wenig Schwefelwasserstoff entbindet, was immerhin einige Tage in Anspruch nimmt, und vermischt die Lösung alsdann mit concentrirter Natronlauge, bis das anfangs ausgefällte Zinkoxyd sich wieder aufgelöst hat; es sammelt sich alsdann auf der wässerigen Natronlösung eine getrennte, noch viel Natron enthaltende alkoholische Oelschicht, welche abgehoben und im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols erhitzt wird. Es bleibt eine wässerige Natronlösung, auf welcher ein gelbes Oel schwimmt. Dieses Oel ist vorzugsweise Menaphtylamin, welches aber stets kleine Mengen aus der Thioverbindung zurückgebildeten Cyannaphtyls enthält. Bei der Behandlung mit Salzsäure bleibt letzteres zurück und aus der Salzsäurelösung scheidet sich nunmehr die Base auf Zusatz von Natriumhydrat im Zustande der Reinheit ab.

Das *Menaphtylamin* ist eine äußerst kaustische Flüssigkeit, welche zwischen 290 und 293⁰ siedet. Frisch destillirt ist sie farblos, nimmt aber bald eine gelbe Farbe an; sie zieht die Kohlensäure der Luft mit solcher Begierde an, daß man sie nicht aus einem Gefäß in das andere gießen kann, ohne daß sich ein Häutchen des äußerst schwerlöslichen Carbonates bildet.

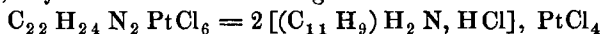
Die Zusammensetzung der Base war durch die Theorie gegeben, wurde aber gleichwohl durch die Analyse des chlorwasserstoffsäuren Salzes, sowie der Platinverbindung festgestellt.

Das salzsaure Salz krystallisirt mit der größten Leichtigkeit in langen, schwerlöslichen Nadeln, welche die Zusammensetzung



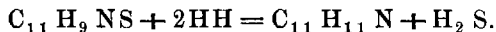
besitzen.

Der gelbe, auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung fallende, krystallinische Niederschlag enthält



Es sind also bei der Bildung des Menaphtylamins aus der Thiover-

bindung an die Stelle des Schwefels einfach 2 Atome Wasserstoff getreten:



Von den Eigenschaften des Menaphtylamins will ich hier kaum mehr als die außerordentliche Krystallisationsfähigkeit seiner Salze anführen. Auch das schwefelsaure und das salpetersaure Salz sind schwerlöslich; letzteres krystallisirt in prächtigen an den Salpeter erinnernden Prismen. Mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht, erstarrt das Menaphtylamin alsbald zu einer weißen Krystallmasse. Durch Behandlung mit alkoholischem Natron und Chloroform entsteht das furchtbar riechende Formomenaphtylnitril, welches ich etwas genauer zu untersuchen beabsichtige.

Ich habe auch versucht das *Benzylamin* aus dem *Thiobenzamid* darzustellen. Dieses gelingt natürlich ebenfalls, allein da sich das Benzonnitril schon leichter mit Wasserstoff verbindet, so ist hier der Vortheil weniger erheblich.

Immerhin verdient die Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff *in condicione nascendi* auf die Schwefelverbindungen einwirkt, Beachtung. Ich beabsichtige einige der bekannteren Schwefelverbindungen, namentlich die Thiosäuren der fetten und aromatischen Reihe, die Sulfocyanwasserstoffsäureäther und zumal die durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Cyan entstehenden Körper in der angedeuteten Richtung zu untersuchen.

Schließlich will ich nicht unerwähnt lassen, dafs ich seit meiner ersten Mittheilung über die Menaphtanreihe Gelegenheit gehabt habe, die noch gebliebenen leichten Zweifel über die Identität der aus dem Naphtylamin durch die Einwirkung der Oxalsäure mit der aus naphthalinsulfosauren Salzen durch Behandlung mit Cyankalium dargestellten Säure, aufzuklären. Hr. V. Merz hatte den Schmelzpunkt der letzteren zu 140° gefunden, während ich den der erstern bei 160° beobachtet hatte. Eine von Hrn. O. Olshausen nach dem Verfahren von Merz dargestellte Probe von Cyannaphtyl lieferte bei der Behandlung mit Alkali eine Säure, welche, durch dreimaliges Umkrystallisiren und schliesslich durch Destillation gereinigt, ebenfalls genau bei 160° schmolz. Das aus dieser Probe bereitete Menaphtoxylamid schmolz bei 203°, während der früher von mir untersuchte Körper den Schmelzpunkt 204° *) zeigte. Die Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Körper ist somit festgestellt.

*) In der Abhandlung über die Menaphtoxylsäure (diese Berichte, S. 39) ist der Schmelzpunkt durch einen Druckfehler zu 244° angegeben.