

aus dem Dibromid das entsprechende Diamin und das 2atomige Mer-
kaptan darzustellen und zu untersuchen. Wir hoffen bald im Stande
zu sein, obige vorläufige Mittheilung vervollständigen zu können.

**195. A. W. Hofmann: Synthese aromatischer Monamine durch
Atomwanderung im Molecule.**

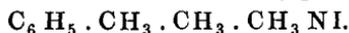
(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXV; vorgegr. vom Verfasser.)

In einer vor etwa Jahresfrist der Gesellschaft vorgelegten Arbeit*)
haben wir, Dr. Martius und ich, gezeigt, dass die Einwirkung des
Methylalkohols auf das Chlorhydrat des Anilins bei höherer Tempe-
ratur unter Druck, weit entfernt, ausschliesslich Methyl- und Dimethyl-
anilin zu liefern, wie man früher geglaubt hatte, durch Methylierung
der Phenylgruppe die Bildung einer ganzen Reihe von höheren Ho-
mologen des Dimethylanilins zu veranlassen im Stande ist.

Versucht man, in den Mechanismus dieser Reaction einen Einblick
zu gewinnen, so scheint es wahrscheinlich, dass die mit dem Anilin
verbundene Salzsäure den Alkohol in Methylchlorid verwandelt, welches
seinerseits zunächst auf die Amidogruppe und alsdann auf die Phenyl-
gruppe des Anilins substituierend einwirkt. Nun sind wir aber ge-
wohnt, bei der Behandlung einer tertiären Base, wie sie nach vollendet
Methylierung der Amidogruppe entstehen muss, mit den Chloriden,
Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale zunächst das Salz einer
Ammoniumbase auftreten zu sehen, und es musste daher befremdlich
erscheinen, dass man in diesem Processe niemals quartären, sondern
stets nur tertiären Basen begegnete.

Unter diesen Umständen lag der Gedanke nahe, das Verhalten
eines quartären Salzes bei höherer Temperatur unter Druck durch
Versuche zu prüfen.

Die einfachste Verbindung, welche für diese Versuche gewählt
werden konnte, war das Jodid des Trimethylphenylammoniums:

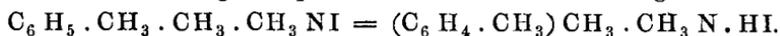


Es scheint für das Verständniss der im Folgenden anzuführenden,
nicht immer ganz einfachen Operationen von Interesse, alsbald die
wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche mitzutheilen.

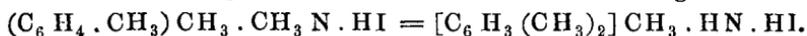
Die Umwandlung, welche das trimethylirte Phenylammonium-
jodid unter dem Einflusse der Wärme erleidet, lässt sich, wenn man
von Nebenreactionen absieht, in folgenden drei Gleichungen zusammen-
fassen:

*) Hofmann und Martius, Berichte 1871, 742.

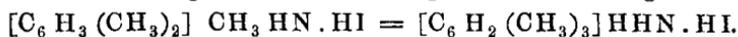
Umbildung der quartären in tertiäre Verbindung.



Umbildung der tertiären in secundäre Verbindung.



Umbildung der secundären in primäre Verbindung.



Das trimethylirte Phenylammoniumjodid verwandelt sich also unter dem Einflusse der Wärme zunächst in das Jodhydrat des dimethylirten Methylo-phenylamins, d. h. des Dimethyltoluidins, dieses geht bei der weiteren Wirkung in das Jodhydrat des monomethylirten Dimethylo-phenylamins, d. h. des Methylxylidins, und letzteres endlich in das Jodhydrat des Trimethylo-phenylamins oder Cumidins über. Wesen der Reaction ist also Verschiebung der Methylgruppen im Molecule des Salzes. Je nach der Dauer der Operation werden zuerst die Methylgruppe des angelagerten Jodmethyls, dann die in dem Amidrest fungirenden Methylgruppen dem Benzolkerne incorporirt. Man hat also in der Einwirkung der Wärme auf das quartäre Ammoniumjodid ein einfaches Mittel, von der Benzolreihe in die Toluol-, Xylol- und Cumolreihe aufzusteigen, d. h. allgemein — denn die Reaction lässt sich ja nach den verschiedensten Richtungen hin verwerthen, — von kohlenstoffärmeren zu kohlenstoffreicheren Reihen überzugehen.

Für die Erforschung der im Vorstehenden verzeichneten einfachen Reactionen ist eine grosse Anzahl, theilweise recht umständlicher Versuche nöthig gewesen, welche umsomerm etwas eingehender beschrieben werden dürfen, als Kenntniss der hier eingeschlagenen Methoden bei Untersuchungen ähnlicher Art dem Einen oder dem Andern Zeit und Mühe sparen könnte.

Das zu der Untersuchung verwendete Material ist zunächst auf die gewöhnliche Weise durch Methylierung des reinen Anilins mittelst Jodmethyl dargestellt worden, dann aber auch aus fabrikmässig gewonnenem Dimethylanilin, welches mir von meinen Freunden, den HH. Martius und Mendelssohn-Bartholdy, in liberalster Weise zur Verfügung gestellt und von Hrn. G. Krell für diesen besonderen Zweck schon in den Werkstätten der Fabrik mit grosser Sorgfalt durch Fractionirung gereinigt worden war. Der Siedepunkt dieses Rohmaterials lag zwischen 192 und 200°. Noch ein Paar Rectificationen und das Product lieferte eine constant bei 192° siedende, bei +0.5° erstarrende Flüssigkeit vom Vol.-Gew. 0.9553, welche genau dieselben Eigenschaften, wie das durch Destillation des Trimethylphenylammoniumhydrats gewonnene zeigte. Die nach beiden

Methoden gewonnenen Basen bilden ein ziemlich leichtlösliches, in wohlausgebildeten vierseitigen Tafeln krystallisirendes Platinsalz, dessen Analyse die Reinheit des Körpers auswies.

	Theorie.	Versuch.	
		Fabrikmässig bereitet.	Aus Ammonium- base gewonnen.
Platin	30.16	30.26	30.24

Das so dargestellte Dimethylanilin siedet constant bei 192° , was ich hier besonders betone, weil der Siedepunkt dieses Körpers von Hrn. Lauth*) irrthümlich zu 202° angegeben worden ist.

In den ersten Versuchen über die Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid wurde diese Verbindung im absolut reinen Zustande, aus Alkohol umkrystallisirt, angewendet. Später, als die Reaction in grösserem Maassstabe studirt wurde, hab' ich mich begnügt, 1 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Jodmethyl in den Digestionsröhren zusammen zu bringen, und das schnell gebildete Jodid nach dem Zuschmelzen alsbald im Luftbade zu erhitzen. Ein kleiner Kunstgriff erleichtert diese Operation. Man giesst zunächst das Jodmethyl und dann langsam das Dimethylanilin in die Röhre; augenblicklich bildet sich an der Berührungsfläche der beiden Substanzen ein Pfropf von quartärem Ammoniumjodid, welcher die Mischung der Flüssigkeiten verhindert, so dass man die Röhre vor der Lampe zuschmelzen kann, ohne von der sonst unfehlbar eintretenden heftigen Reaction behelligt zu werden.

Die quartäre Verbindung kann längere Zeit eine Temperatur von 200° aushalten, ohne eine durchgreifende Zersetzung zu erleiden; beim Erkalten krystallisirt das quartäre Jodid grossen Theils unverändert, wie man zumal auf Zusatz von Natriumhydrat zu der Lösung erkennt, aus der sich das feste Ammoniumsals alsbald krystallinisch wieder ausscheidet. Wird aber die Verbindung einen Tag lang einer Temperatur von 220 bis 230° ausgesetzt, so zeigt sich die eingetretene Veränderung alsbald beim Erkalten, insofern der Inhalt der Röhren zu einer nur schwach gefärbten, völlig durchsichtigen Masse von Honigconsistenz geworden ist, an welcher man keine Spur von krystallinischer Structur mehr wahrnimmt. Werden die Röhren, deren Beschickung in beschriebener Weise amorph geworden ist, von Neuem und diesmal bis zum Schmelzpunkte des Bleis (335°) erhitzt, so erfolgt eine weitere Veränderung, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass der Röhreninhalt beim Erkalten eine harte, gossstrahlige Krystallmasse von brauner Farbe bildet. Beim Aufschmelzen der

*) Lauth, Bull. soc. chim. [2] VII, 448.

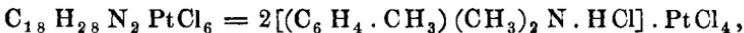
stärker erhitzten Digestions-Röhren entwickelt sich eine nicht unerhebliche Menge nicht brennbaren Gases.

Die Producte, welche sich bei mässiger und bei hoher Temperatur bilden, sind wesentlich von einander verschieden. Man erkennt dies sogleich, wenn man die in beiden Fällen gebildeten Jodhydrate mit Alkali zerlegt und die freigewordenen Basen durch Destillation in einem Strome Wasserdampf reinigt. Die Leichtigkeit, mit der sich die Amine verflüchtigen, zeigt deutlich, dass man es in dem einen, wie in dem andern Falle mit quartären Verbindungen nicht mehr zu thun hat; allein während man es vergeblich versucht, die bei mässig hoher Temperatur gebildeten Basen in krystallisirbare Chlorhydrate überzuführen, erstarren die bei hoher Temperatur erhaltenen auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure augenblicklich zu schwerlöslichen, gutkrystallisirten salzsauren Salzen. Die bei mässiger Temperatur entstandenen Körper charakterisiren sich durch ihr ganzes Verhalten als tertiäre oder secundäre Amine, während die bei hoher Temperatur erzeugten sich unzweideutig als primäre Basen zu erkennen geben. Unter diesen Umständen empfahl es sich, die bei mässiger und bei hoher Temperatur entstandenen Producte gesondert zu untersuchen.

Untersuchung der bei mässig hoher Temperatur gebildeten Amine.

Werden die bei 220 bis 230° gebildeten Jodide mit Alkali versetzt, so scheiden sich die Basen als lichtbraunes Oel ab, welches auf dem Alkali aufschwimmt. Im Wasserdampfstrom destillirt, liefert dasselbe farblose Amine von aromatischem Geruch, welche bei der ersten Destillation zwischen 200 und 280° destilliren. Die Spaltung dieses Oels in seine näheren Bestandtheile kann nur durch geduldiges Fractioniren bewerkstelligt werden.

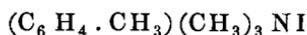
Dimethyltoluidine. Wie bei der Scheidung gemischter Flüssigkeiten im Allgemeinen, gelingt auch in dem vorliegenden Falle die Reindarstellung der am niedrigsten siedenden Verbindung am leichtesten. Diese ist eine farblos-durchsichtige Flüssigkeit von 0.9324 Vol.-Gew., welche bei 186° constant siedet. Sie löst sich mit Leichtigkeit in Säuren, bildet aber nur schwierig krystallisirende Salze. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt, welches in ziemlich leicht löslichen, dünnen spatelförmigen Krystallen von strohgelber Farbe anschießt; das Salz kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Es enthält:



wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Theorie.			Versuch.			
			I	II	III	IV
C ₁₈	216	31.65	31.98	—	—	—
H ₂₈	28	4.10	4.12	—	—	—
N ₂	28	4.10	—	—	—	—
Pt	197.4	28.93	—	29.0	28.97	28.94
Cl ₆	213	31.22	—	—	—	—
	<u>682.4</u>	<u>100.00</u>				

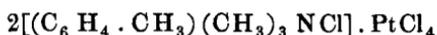
Dass man es hier in der That mit einer tertiären Base und zwar mit einem dimethylirten Toluidin zu thun hatte, ergab sich alsbald bei der Behandlung der Base mit Jodmethyl. Die beiden Körper wirken nicht mehr sehr energisch auf einander ein, allein bei 100° erfolgt die Vereinigung leicht. Es bildet sich eine weisse Krystallmasse, welche aus siedendem Wasser in prachtvollen, im feuchten Zustande an der Luft leicht gelb werdenden Nadeln anschießt. Sie schmelzen bei 210°, bei welcher Temperatur auch die Zersetzung beginnt. Unlöslichkeit in Natronlauge charakterisirt das Jodid einer Ammoniumbase und zwar des Trimethyltoluylammoniums. Die Zusammensetzung



ergab sich aus der Jodbestimmung:

	Theorie.	Versuch.	
		I	II
Jod	45.84	46.03	45.64;

sie wurde ferner durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Letzteres bildet lange, schwerlösliche, orangegelbe Nadeln, deren Farbe sich bei 100° nicht ändert; es enthält:

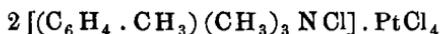


	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.61.

Ungleich grössere Schwierigkeiten haben sich der Untersuchung der höher siedenden Fractionen der Umbildungsproducte des Trimethylphenylammoniumjodids in den Weg gestellt. Hier hat sich die schon früher zum Oeffteren gemachte Erfahrung, dass sich die Amine durch Destillation nicht von einander trennen lassen, von Neuem bestätigt. Das basische Oel, von welchem das beschriebene Dimethyltoluidin abgetrennt worden war, siedete zwischen 187° und 260°, die bei weitem überwiegende Menge war indessen schon bei 220° überdestillirt. Die zwischen 187°—195° übergehende Menge Flüssigkeit durfte mit Sicherheit als noch zum grossen Theile aus dem bereits untersuchten Dimethyltoluidin bestehend angenommen werden, wofür auch Form und Eigen-

schaften des zum Oefteren dargestellten Platinsalzes sprachen: sie brauchte deshalb nicht weiter berücksichtigt zu werden; ebenso wurden die ganz hochsiedenden Producte für den Augenblick zur Seite gestellt und nur die zwischen 195° — 220° übergehenden Basen in fünf bis sechs verschiedene Fractionen gespalten. Alle diese Fractionen lösten sich vollständig in Säuren, gaben aber keine krystallisirbaren Salze. Dagegen lieferten sie alle Platinsalze, welche sich aber unter dem Mikroskope zumeist als Gemenge erwiesen. Die Analyse einiger solcher Salze gab Zahlen, welche eben auch auf Gemenge hindeuteten, im Allgemeinen aber immer den Werthen des Dimethyltoluidins sich näherten. Es war, als ob sich ein Körper von der Zusammensetzung des Dimethyltoluidins durch die ganze Reihe von Fractionen hindurchziehe. Unter diesen Umständen blieb kein anderer Ausweg, als die Methylierung. Es wurden daher verschiedene Fractionen und zwar Fractionen von den Siedepunkten 200—203 (I), 203—208 (II), 208—212 (III) und 212—220 (IV) gesondert methyliert. In allen diesen Operationen bildeten sich neben anderen Producten erhebliche Mengen quartärer Jodide, welche sich durch Zusatz von Alkali, Abtreiben flüchtiger Verbindungen im Wasserdampfströme, Aufnehmen der abgepressten Salzkuchen in Alkohol, Behandlung der Lösung mit Kohlensäure und Umkrystallisiren leicht rein erhalten liessen. Sämmtliche so erhaltenen Jodide zeigten eine vollkommene Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften; ihre Identität wurde überdies durch die Analyse constatirt, welche zeigte, dass allen die Zusammensetzung des Trimethyltoluylammoniumjodides zukomme.

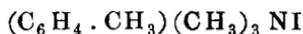
Das Jodid der Fraction I wurde durch die Analyse zweier dem Jodide entsprechender Platinsalze festgestellt, von denen das erstere aus dem direct bereiteten Jodide, das letztere nach nochmaligem Umkrystallisiren gewonnen wurde. Dem Platinsalze des Trimethyltoluylammoniums



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.	
		1	2
Platin	27.78	27.59	27.67.

Die aus den Fractionen II, III und IV entstandenen Jodide wurden durch die Jodbestimmung mit dem Trimethyltoluylammoniumsalze identificirt. Ich stelle die gefundenen Jodprocente mit den der Formel



entsprechenden Werthen zusammen:

	Theorie.	Versuch.		
		II	III	IV
Jod	45.84	45.76	45.91	45.57.

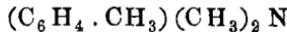
Um für die aus diesen Versuchen zu ziehenden Schlüsse eine möglichst sichere Grundlage zu gewinnen, wurde auch noch das Jodid der Fraction III in Platinsalz verwandelt, dessen Analyse ein übereinstimmendes Ergebniss geliefert hat:

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.62.

Diese Versuchszahlen lassen keinen Zweifel, dass man es hier mit einer trimethylirten Toluyllammoniumbase zu thun hatte, welche bei der Methylierung nur aus einem in den höheren Fractionen vorhandenen Dimethyltoluidin entstanden sein konnte.

War dies dasselbe Dimethyltoluidin, welches bei 186° siedete, und durfte man annehmen, dass der beobachtete höhere Siedepunkt fremden Beimengungen zuzuschreiben sei? Oder aber lag hier ein zweites isomeres Dimethyltoluidin vor?

Um diese Frage zu entscheiden, wurden die sämtlichen Jodide vereinigt, mit Silberoxyd die entsprechende Hydroxylverbindung aus ihnen dargestellt und letztere durch Destillation in die tertiäre Base übergeführt. Auf diese Weise wurde ein farblos durchsichtiges Amin von 0.9368 Vol.-Gew. erhalten, welches die Zusammensetzung des Dimethyltoluidins



besitzen musste. Umwandlung in Platinsalz, welches ungleich löslicher ist als das Salz der Base, die bei 186° siedet, und Analyse derselben liessen in dieser Beziehung keinen Zweifel.

	Theorie.	Versuch.
Platin	28.93	29.03.

Das so gewonnene Dimethyltoluidin zeigt aber einen ganz anderen Siedepunkt, als das zuerst erhaltene. Es siedet nämlich constant bei 205°, also 19° höher, als das früher beschriebene und ich betrachte es hiermit für erwiesen, dass sich bei der Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid zwei isomere dimethylirte Toluidine bilden.

Das Auftreten des dimethylirten Toluidins in zwei isomeren Modificationen hat übrigens auch durchaus nichts befremdliches. Kennt man ja doch auch das Toluidin bereits in drei Exemplaren, deren jedem ein eigenes Dimethylderivat entsprechen muss. Es war nicht undenkbar, dass die beiden Dimethyltoluidine dem altbekannten starren und dem erst vor einigen Jahren aufgefundenen flüssigen Toluidin entsprechen möchten. Um einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen, war es wünschenswerth, die neugewonnenen Amine mit der Dimethylbase wenigstens eines der bekannten Toluidine zu vergleichen. Da die starre Modification am leichtesten rein

zu beschaffen ist, so schien es für den vorliegenden Zweck am geeignetsten, diese Verbindung zu methyliren. Diesen Versuch haben wir, Hr. Dr. Martius und ich*), schon früher einmal ausgeführt; allein damals war es für unsere Zwecke hinreichend, das Toluidin zweimal mit Jodmethyl zu behandeln und das so erhaltene Product als Dimethyltoluidin anzusprechen. Dieses Product siedete zwischen 207° und 208°; allein der Siedepunkt konnte durch möglicher Weise noch beigemengtes Methyltoluidin verändert worden sein. Es empfahl sich daher, das Dimethyltoluidin nochmals und diesmal aus der Ammoniumbase darzustellen. Das starre Toluidin methylirt sich, wie schon früher gezeigt worden ist, mit grosser Leichtigkeit. Die erste Einwirkung des Jodmethyls vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur; das Hauptproduct der Reaction ist Methyltoluidin; es entsteht aber immer gleichzeitig ein Toluidin- und ein Dimethyltoluidinsalz. Bei der zweiten Methylirung bildet sich schon eine erhebliche Menge der Ammoniumbase und nachdem der Process nochmals stattgefunden hat, ist nahezu die ganze Menge des angewendeten Toluidins in die quartäre Ammonium-Verbindung umgewandelt. Durch Zerlegung mit Silberoxyd und Destillation wurde nun diese in das tertiäre Amin übergeführt, dessen Reinheit aus der Analyse der Platinverbindung erkannt wurde.

	Theorie.	Versuch.
Platin	28.93	29.01.

Das so erhaltene Dimethyltoluidin ist eine farblose Flüssigkeit von 0.938 Vol.-Gew., welche constant bei 210° siedet, also um 5° höher, als das eine der aus dem Phenyltrimethylammoniumjodid erhaltenen Dimethyltoluidine. Der Geruch des Körpers ähnelt dem der Base vom Siedepunkt 205°, hat aber nichts mit dem Geruch der Verbindung gemein, welche bei 186° siedet. Alle diese verschiedenen Dimethyltoluidine können auf -10° abgekühlt werden, ohne zu erstarren.

Darf man nun aus den angeführten Versuchen schliessen, dass hier wirklich drei isomere, den drei Toluidinen entsprechende Dimethyltoluidine vorliegen? Die beiden letzteren unterscheiden sich, soweit eben meine Erfahrung reicht, allerdings nur durch die verhältnissmässig geringe Differenz der Siedepunkte; aber bei so feinzugespitzter Isomerie, darf ein solcher Unterschied nicht unberücksichtigt bleiben, zumal wenn man bedenkt, dass die Siedepunkte der drei Toluidine noch näher zusammenfallen. Für eine völlig befriedigende Klärung dieser Frage ist es aber begreiflich nothwendig, die Methylderivate auch der beiden andern Toluidine zu erforschen.

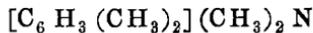
Bemerkenswerth für die Geschichte der Siedepunkte ist jeden-

*) Hofmann und Martius, Berichte 1871 S. 748.

falls, dass der Eintritt zweier Methylgruppen den Siedepunkt des starren Toluidins (202°) um 8° erhöht, während der Siedepunkt eines der flüssigen Toluidine (197°—198°) um 11° oder 12° herabgedrückt wird. Erscheinungen dieser Art sind aber in dieser Körpergruppe keineswegs vereinzelt.

Methylxylidine. Es wurde bereits oben erwähnt, dass die verschiedenen Fractionen der zwischen 195 und 220° siedenden Flüssigkeit, bei der Methylierung neben dem Trimethyltoluylammoniumjodide, auch noch andere Verbindungen geliefert haben.

Wird das durch die Einwirkung eines Ueberschusses von Jodmethyl bei 100° erhaltene Product mit Wasser vermischt, so zeigt es sich, dass neben unverbrauchtem Jodmethyl eine kleine Menge nicht angegriffenen basischen Oeles ungelöst bleibt. Der bei der Methylierung unangegriffen bleibenden Basen sind nur wenige Procente, allein sie treten bei allen Fractionen auf, und indem man sie bei den verschiedenen Versuchen sorgfältig sammelte, wurde eine eben hinreichende Quantität der Flüssigkeit erhalten, um ihre Zusammensetzung ermitteln zu können. Diese Flüssigkeit siedet constant bei 196°, kann auf — 10° abgekühlt werden ohne zu erstarren und liefert ein in schiefrhombischen Säulen, welche zu messerförmigen Gestalten auswachsen, krystallisirendes Platinsalz, dessen Analyse die Base als Dimethylxylidin

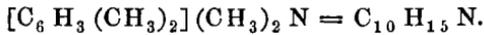


charakterisirt.

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.71.

Es würde gewagt gewesen sein, auf Grund einer Platinbestimmung hin diesen Körper als Dimethylxylidin anzusprechen, wenn nicht die weitere Untersuchung eines zweiten gleichzeitig gebildeten Products jeden Zweifel in dieser Beziehung beseitigt hätte. Die von der unangegriffenen Base getrennte wässrige Flüssigkeit enthält, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, das bereits beschriebene Jodid des Trimethyltoluylammoniums. Versetzt man, um letzteres zu gewinnen, die wässrige Flüssigkeit mit Aetznatron, so zeigt es sich, dass neben dem Ammoniumjodid noch ein Jodhydrat in ihr enthalten ist, dessen Amin, durch das Alkali in Freiheit gesetzt, den ausgedehnten Krystallkuchen des Ammoniumsalzes durchtränkt. Destillation im Wasserdampfstrom trennt die beiden Substanzen; auf dem überdestillirten Wasser schwimmt die als Jodhydrat vorhanden gewesene Base. Diese Flüssigkeit, deren Menge die des gebildeten Ammoniumjodids nahezu erreicht, hat das Vol.-Gew. 0.9293, und zeigt einen constanten Siedepunkt bei 196°, also genau bei derselben Temperatur, bei welcher die in der Reaction von dem Jodmethyl unangegriffen ge-

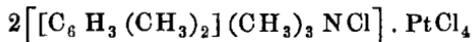
bliebene Base siedet, der sie auch, was Geruch und allgemeines Verhalten anlangt, vollkommen gleicht. Verbrennung der Base selbst und die Analyse ihres Platinsalzes führten nun ebenfalls in zweifelloser Weise zur Zusammensetzung des Dimethylxylylidins:



	Theorie.		Versuch.
C ₁₀	120	80.54	80.52
H ₁₅	15	10.06	10.12
N	14	9.40	—
	149	100.00	

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.74.

Die aus dem Jodhydrat abgeschiedene flüchtige Base zeigt in ihrem ganzen Verhalten die Charaktere eines tertiären Amins. Es schien gleichwohl wünschenswerth, den Substitutionsgrad derselben noch durch einen besonderen Versuch festzustellen. Das Amin wurde also mit Jodmethyl behandelt. Hier zeigte sich nun eine eigenthümliche Erscheinung; das Alkoholjodid wirkte selbst bei 100° auf diesen Körper nicht mehr ein, und erst nach vielständigem Erhitzen auf 150° gelang es, eine Vereinigung zu vermitteln, die sich aber stets nur auf einen sehr kleinen Theil der angewendeten Substanzen erstreckte. Das Digestionsproduct bestand überwiegend aus Jodmethyl und unverbundener Base. Die kleine Menge Salz, welche sich gebildet hatte, erwies sich als das Jodid einer Ammoniumbase, entstanden durch directe Vereinigung des Amins mit Jodmethyl. Die gebildete Menge war unzureichend, um Reinigung und Analyse des Jodids zu gestatten; ihre Natur wurde daher durch Umwandlung in ein Platinsalz festgestellt, dessen Analyse zu der Formel des Trimethylxylylammoniumsalzes



führte.

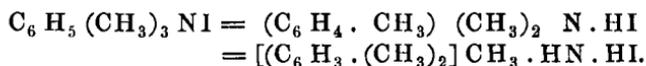
	Theorie.	Versuch.
Platin	26.73	26.62.

Durch diese Versuche war die neben dem Trimethyltoluylammoniumjodid als Jodhydrat auftretende Base hinlänglich als Dimethylxylylidin gekennzeichnet und es war überdiess, Angesichts der Sprödigkeit, welche die Base dem Jodmethyl gegenüber gezeigt hatte, verständlich, wie sich in der ersten Reaction eine gewisse Menge Dimethylxylylidin der Einwirkung dieses Agens hatte entziehen können.

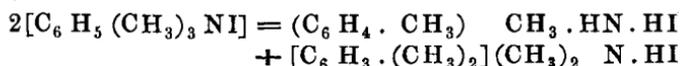
Fasst man die sämtlichen hier beschriebenen Erscheinungen zusammen, so lässt sich aus ihnen wohl ein Schluss auf die Zusam-

mensetzung der zwischen 195 und 220° siedenden Flüssigkeit ziehen, bei deren Untersuchung sie beobachtet wurden. Als wesentliche Bestandtheile dieser Flüssigkeit glaube ich Dimethyltoluidin und Methylxylylidin, gemischt mit kleinen Mengen von Dimethylxylylidin, ansprechen zu dürfen. Das Dimethyltoluidin verwandelt sich bei der Methylierung in Trimethyltoluylammoniumjodid und wurde als solches nachgewiesen. Das Methylxylylidin war bei demselben Prozesse in das Jodhydrat des Dimethylxylylidins übergegangen und konnte in dieser Form zur Untersuchung gebracht werden. Das neben den beiden Jodverbindungen auftretende unverbundene Dimethylxylylidin musste als solches in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten gewesen sein.

Die Bildung des Dimethyltoluidins und des Methylxylylidins bedarf keiner besonderen Erklärung; sie erfolgt durch einfache Atomwanderung im Molecule.



Für die Bildung des Dimethylxylylidins ist die Zufuhr einer Methylgruppe von Aussen erforderlich. Es ist indessen schon angedeutet worden, dass neben der Hauptreaction verschiedene Nebenreactionen verlaufen, die ich später eingehender zu studiren hoffe. Das fertig gebildete Dimethylxylylidin, welches übrigens in verhältnissmässig unerheblicher Menge auftritt, gehört offenbar einer solchen Nebenreaction an. Möglich, dass als complementäres Product Monomethyltoluidin entsteht,



dessen Gegenwart in dem Reactionsproduct bisher nicht erkannt worden ist und auch bei der Methylierung leicht übersehen werden konnte; insofern es sicher, theilweise wenigstens, dabei in die Ammoniumbase übergehen musste.

Neben den beiden Dimethyltoluidinen, Methylxylylidin, kleinen Mengen von Dimethylxylylidin und wahrscheinlich einer entsprechenden Menge von Methyltoluidin, sind wohl auch noch Spuren methylierter Cumidine in der untersuchten Flüssigkeit vorhanden. Der bis zu 220° steigende Siedepunkt der Flüssigkeit dürfte in der Gegenwart kleiner Mengen solcher Cumidine seine Erklärung finden.

Noch mag hier anhangsweise kurz einiger Versuche gedacht werden, zu deren Anstellung die Beobachtung des Dimethylxylylidins in der oben beschriebenen Reaction Veranlassung war. Zur Vergleichung mit der in angegebener Weise dargestellten dimethylirten Base wurde sehr reines, aus den höher siedenden Fractionen des käuflichen Anilinöls gewonnenes Xylylidin vom Siedepunkt 216° mit Jodmethyl behandelt. Das so erhaltene Dimethylxylylidin siedete bei 203°, also 7°

höher als das aus dem Trimethylphenylammoniumjodid gewonnene. Von letzterem unterschied es sich auch insofern, als es sich weit leichter mit Jodmethyl zu einem quartären Ammoniumsalze vereinigte. Letzteres bleibt oft Tagelang flüssig, erstarrt aber dann ganz plötzlich zu einer schönen Krystallmasse des Jodids.

Die Reinheit des in diesen Versuchen erhaltenen Dimethylxylidins hatte sich aus der Analyse des Platinsalzes ergeben.

	Theorie.	Versuch.
Platin	27.78	27.76.

Untersuchung der bei hoher Temperatur gebildeten Amine.

Es ist bereits oben erwähnt worden, dass die Umwandlung des Trimethylphenylammoniumjodids unter dem Einflusse ganz hoher Temperatur (beim Schmelzpunkt des Bleis) die Bildung wohlkrystallisirter Jodide bedingt, deren Basen schon bei cursorischer Prüfung als primäre Amine erkannt werden. Die einzige primäre Base, welche aus dem Trimethylphenylammoniumjodid durch Atomwanderung im Molecule entstehen kann, ist ein trimethylphenylirtes Monamin, d. h. ein Cumidin. Dies ist denn auch, wie alsbald bemerkt werden mag, das Hauptproduct der Reaction. Es darf aber nicht befremden, dass bei so extremer Temperatur mehrfach Umbildungen zweiter Ordnung stattfinden, welche mit dem eigentlichen Umsetzungsprocesse theilweise nur noch in losem Zusammenhange stehen. Man erkennt dies alsbald, wenn man den krystallisirten Röhreninhalt mit Wasser behandelt und die stark saure Flüssigkeit im Wasserdampfstrom destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein farbloses Oel, welches zum grossen Theile aus Kohlenwasserstoffen, theilweise flüssigen, theilweise krystallisirten besteht. Sie sollen später einer näheren Prüfung unterworfen werden. Wird die Flüssigkeit in der Retorte nunmehr mit Natriumhydrat erhitzt, so wird eine reichliche Menge von Monaminen in Freiheit gesetzt, welche man zweckmässig durch einen kräftigen Wasserdampfstrom übertreibt. Auf diese Weise wird ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes basisches Oel erhalten, welches nach dem Trocknen über Aetzkali zwischen 225 und 260° siedet. Beim öfteren Rectificiren verschieben sich aber die Siedepunkte noch beträchtlich, indem sie einerseits bis 208° herabgedrückt werden, andererseits bis über 300° steigen. Der ganz niedrig und ganz hoch siedenden Producte sind jedoch nur geringe Mengen; der überwiegend grössere Theil der Basen siedet zwischen 217 und 230°, und je öfter man die gemischte Flüssigkeit fractionirt, um so mehr drängen sich die Producte zwischen diesen Temperaturgrenzen zusammen. Die primäre Natur dieses

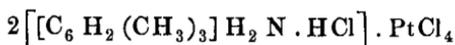
Hauptproductes, aber auch sowohl der niedriger, als der höher siedenden Basen, wird sogleich an der Leichtkrystallisirbarkeit und Schwerlöslichkeit der Salze erkannt. In welchem Stadium der Destillation immer man einen Tropfen des Destillats mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, stets erhält man alsbald prächtige, in grossen Nadeln anschliessende Chlorhydrate oder Nitrate, deren Lösungen, selbst verdünnt, mit Platinchlorid zu wohlkrystallisirten Doppelsalzen erstarren. Ein anderer Versuch, welcher schnell anzeigt, dass man es hier durchweg mit primären Aminen zu thun hat, mag hier kurz erwähnt werden. Versetzt man diese verschiedenen basischen Oele mit Benzoylchlorid, so bilden sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Krystallmassen, aus denen Wasser Chlorhydrate auszieht, während in Wasser unlösliche, aus Alkohol leicht krystallisirende Benzoylverbindungen zurückbleiben. Keine der zahlreichen secundären und tertiären Amine, welche mir im Laufe dieser Untersuchungen durch die Hände gegangen sind, zeigt dieses Verhalten, so dass Benzoylchlorid als ein schätzbares, leicht zu handhabendes Reagens auf primäre Basen zu empfehlen ist. Auch auf Zusatz von Chloroform zu den in alkoholischem Kali gelösten Basen erkennt man die primäre Natur derselben aus der Entwicklung der charakteristisch riechenden Isonitrile*).

Es ist viel Zeit und Mühe darauf verwendet worden, aus der zwischen 217 und 230° siedenden Flüssigkeit, von der ganz erhebliche Mengen zur Verfügung standen, mehrere Basen von constantem Siedepunkt zu isoliren, allein ohne dass das erwünschte Ziel erreicht worden wäre. Die Analyse zeigt, dass diese Flüssigkeit die Zusammensetzung des Cumidins



besitzt, und da sich dieselbe Zusammensetzung erhält, ob man den unteren, mittleren oder höheren Theil dieser Fraction untersucht, so ist man fast versucht anzunehmen, dass hier verschiedene Cumidine von fein schattirter Isomerie mit einander gemischt sind. Für die Analyse wurden aus der zwischen 217 und 230° siedenden Flüssigkeit vier Fractionen abgespalten, eine zwischen 217 und 223° siedende (I.), eine zweite, welche zwischen 223 und 225° (II.), eine dritte, welche zwischen 225 und 228° (III.) und endlich eine vierte, später gewonnene, welche zwischen 226 und 228° (IV.) siedete. Keine dieser Flüssigkeiten zeigt bei Abkühlung auf -10° irgend welche Neigung, starr zu werden. Die vier Fractionen wurden in Salzsäure gelöst und in die schön krystallisirenden Platinsalze verwandelt. Die Platinbestimmung zeigte, dass alle diese Salze die Zusammensetzung

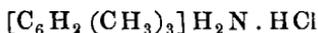
*) Hofmann, Berichte 1870, 767.



besassen.

	Theorie.	Versuch.			
		Fract. I.	Fract. II.	Fract. III.	Fract. IV.
Platin	28.93	28.94	28.94	28.7	28.81.

Die drei ersten Fractionen wurden alsdann in die schönen Chlorhydrate umgewandelt und diese dreimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Alle diese Salze zeigten denselben Habitus, sie konnten alle bei 100° getrocknet werden. Die Chlorbestimmung zeigt, dass sie alle dem Platinsalze entsprechend zusammengesetzt sind. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.		
		Fract. I.	Fract. II.	Fract. III.
Chlor	20.69	20.66	20.62	20.81.

Aus den Mutterlaugen dieser Salze wurden durch Eindampfen neue Krystallisationen gewonnen, deren Lösungen man wieder in Platinsalze verwandelte. Die Zusammensetzung derselben hatte sich nicht geändert.

	Theorie.	Versuch.		
		Fract. I.	Fract. II.	Fract. III.
Platin	28.93	28.92	28.91	28.89.

Als man aber die Basen aus den Salzen der verschiedenen Fractionen wieder abschied, zeigten sie alle nahezu denselben Siedepunkt 225—227°, und das Vol.-Gew. 0.9633, so dass ich geneigt bin anzunehmen, dass hier doch nur ein Cumidin vorliegt und dass die Siedepunktunregelmässigkeiten der ursprünglichen Flüssigkeit der Anwesenheit kleiner Mengen fremder Basen zugeschrieben werden müssen.

Noch mag hier kurz erwähnt werden, dass das aus dem Anilin entstandene Cumidin bei der Einwirkung von Sublimat keine Spur von rothem Farbstoff liefert, dass aber augenblicklich die Bildung einer prachtvoll carmoisinrothen Substanz erfolgt, wenn ein Gemenge von Cumidin und reinem Anilin mit Quecksilberchlorid behandelt wird. Ich behalte mir vor, über die Natur des so gebildeten Farbstoffes eines Näheren zu berichten.

Ich habe auf Grund des im Vorhergehenden erörterten allgemeinen Verhaltens hin die hier als Cumidin bezeichnete Base als eine primäre angesprochen. So zweifellos diese Auffassung erschien, so war es gleichwohl wünschenswerth, sie noch durch einen besonderen Versuch zu begründen. Zu dem Ende wurde das Cumidin, und zwar

die zwischen 226 — 228° siedende Fraction methylirt. Die Einwirkung erfolgte schon lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur. Da es sich hier nur um Feststellung des Substitutionsgrades handelte, so wurde das erste Methylierungsproduct alsbald weiter behandelt. Die zweite Methylierung begann ebenfalls noch bei gewöhnlicher Temperatur, musste aber im Wasserbade vollendet werden. Die dimethylirte Base, welche auf diese Weise erhalten wurde, zeigte das Vol.-Gew. 0.9076 und siedete bei 213 bis 214°; es ergab sich also hier ebenfalls eine durch den Eintritt der beiden Methylgruppen bedingte Erniedrigung des Siedepunkts. Diese Base lässt sich auf — 10° abkühlen, ohne fest zu werden; wie alle tertiären, bildet sie mit den Säuren sehr lösliche Salze, liefert aber ein schön krystallisirtes Platinsalz, dessen Zusammensetzung



durch die Analyse festgestellt wurde.

	Theorie.	Versuch.	
		I	II
Platin	26.73	26.61	26.73.

Merkwürdiger Weise zeigt das dimethylirte Cumidin dieselbe Abneigung, sich noch weiter mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid zu vereinigen, welche wir schon oben als Eigenthümlichkeit eines der Dimethylxylidine kennen gelernt haben. Allein während es bei dem Dimethylxylidin, obwohl nur schwierig und äusserst spärlich, immer noch gelang, eine trimethylirte Verbindung zu gewinnen, sind alle Versuche mit dem Dimethylcumidin bis jetzt fehlgeschlagen. Die Base wurde tagelang im Wasserbade und schliesslich selbst bis auf 150° mit Jodmethyl erhitzt, ohne dass eine Verbindung eingetreten wäre. Diese Unfähigkeit sich noch weiter mit Jodmethyl zu verbinden, muss in irgend einer Beziehung zur Anordnung des Materials im Molecule stehen. Bemerkenswerth ist es jedenfalls, dass es gerade so wie dimethylirte Xylidine auch dimethylirte Cumidine giebt, die sich mit Leichtigkeit in Ammoniumverbindungen verwandeln lassen. Wir haben, Hr. Dr. Martius und ich, in der That solche Verbindungen schon früher beschrieben*). Die in den höheren Fractionen des fabrikmässig dargestellten Dimethylanilins enthaltenen dimethylirten Basen verwandeln sich ohne alle Schwierigkeit in Ammoniumbasen, müssen also jedenfalls Xylidinen und Cumidinen entsprechen, welche von den durch die Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid entstehenden verschieden sind.

In welcher Beziehung steht das von mir beschriebene Cumidin mit

*) Hofmann und Martius, Berichte 1871, 746.

den bereits bekannten? Der rein methylirten Cumidine sind bis jetzt eigentlich nur zwei genauer charakterisirt worden; es sind dies die beiden Basen, welche sich, die eine von dem sogenannten Pseudocumol (aus Bromxylol und Jodmethyl mit Natrium entstanden), die andere von dem Mesitilol, ableiten. Das erstere Cumidin ist eine starre, bei 62° schmelzende Substanz, welche somit nicht weiter in Betracht kommen kann. Wahrscheinlich fällt das von mir beobachtete Cumidin mit dem aus dem Mesitilol abstammenden Amin zusammen. Der letztere Körper ist aber bis jetzt nur in ausserordentlich geringer Menge gewonnen worden, so dass nicht einmal der Siedepunkt bestimmt werden könnte. Ich hoffe, im Laufe des nächsten Winters diese Körpergruppe noch etwas eingehender zu studiren.

Die hier mitgetheilten Ergebnisse laden überhaupt nach verschiedenen Richtungen hin zu weiteren Versuchen ein. Zunächst sind noch die Nebenproducte, welche sich in dem beschriebenen Prozesse bilden, zu studiren. Dann aber fragt man sich, werden sich auch die triäthylirten, triamylirten u. s. w. Phenylammoniumsalze in so einfacher Weise unter dem Einflusse der Wärme umordnen? Oder man versuchte, indem man von bereits höher gegliederten primären Basen, also vom Xylidin, Cumidin und selbst von Basen wie Naphtylamin, ausginge, die Grenze zu erreichen, bis zu welcher sich die Systeme mit Methylgruppen beladen lassen. Endlich, wird sich aus diesen Versuchen ein einfaches Verfahren der Umwandlung einer Base in das benachbarte höhere Homologon herausbilden lassen? Wird man also z. B. Anilin durch Behandlung mit Jodmethyl bei 300° in Tolidin überführen können? Die letztere Frage, welche auch vom industriellen Standpunkte aus nicht ohne Interesse ist, hat mich gegen den Schluss des Semesters hin zum Oefteren beschäftigt, und ich will schon heute bemerken, dass ich an dem Gelingen dieser Versuche nicht mehr zweifeln kann.

Schliesslich gereicht es mir zu ganz besonderer Freude, der trefflichen Hülfe zu gedenken, durch welche Hr. E. Mylius, Assistent am hiesigen Universitäts-Laboratorium, diese Arbeit gefördert hat. Das Geschick, die Sorgfalt und die Ausdauer, mit denen mich dieser talentvolle junge Chemiker bei der Ausführung der beschriebenen Versuche hat unterstützen wollen, werden mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.