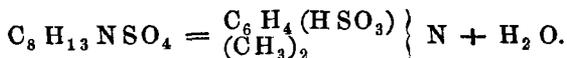


dem diese Substanzen in den tinctorialen Industrien eine umfassende Anwendung gefunden haben, verschaffen kann, hat mich veranlasst, das Verhalten dieser Verbindungen gegen Schwefelsäure einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Bis jetzt hab' ich nur die Monosulfosäure des Dimethylanilins dargestellt. Sie ist eine gut krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung:



Die Säure verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. Für die Analyse wurde die wasserfreie Säure verwendet.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	47.76.	48.24.
Wasserstoff	5.47.	5.71.

Die Säure ist ausgezeichnet durch die Schönheit ihrer Salze. Das Bariumsalz zumal kann mit Leichtigkeit in grossen glänzenden Blättern gewonnen werden. Es enthält 3 Mol. Wasser, welche bei 110° entweichen. Die Formel: $\text{C}_{16} \text{H}_{20} \text{Ba N}_2 \text{S}_2 \text{O}_6$ verlangt 25.51 pCt. Barium. Der Versuch hat 25.34 ergeben.

Ich beabsichtige diese Versuche im Sommer-Semester fortzusetzen und hoffe der Gesellschaft bald die Beschreibung der Disulfosäure des Dimethylanilins sowie der dem Monomethylanilin entsprechenden Sulfosäuren vorlegen zu können.

110. A. W. Hofmann u. C. A. Martius: Ueber eine neue Reihe von Diaminen, welche in der Fabrikation des Methylanilins als Nebenproducte auftreten.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CXLV; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor etwa anderthalb Jahren haben wir¹⁾ der Gesellschaft Mittheilung über die tertiären Monamine gemacht, welche sich bei der Einwirkung des Methylalkohols auf chlorwasserstoffsäures Anilin neben Methyl- und Dimethylanilin erzeugen, und in denen der Versuch die höheren Homologen des Dimethylanilins hatte erkennen lassen. Die damals mitgetheilte Untersuchung bezog sich auf das Basengemenge, welches, aus dem in dem Autoclaven gebildeten Reactionsproducte, durch Kalk in Freiheit gesetzt, mit Hülfe eines Stroms von Wasserdampf übergetrieben werden kann. Eine nicht unerhebliche Menge basischer Oele lässt sich jedoch im Wasserdampfstrom nicht verflüchtigen,

¹⁾ Hofmann u. Martius, Diese Berichte IV., 742.

da ihr Siedepunkt jenseits der Grenzen des Quecksilberthermometers liegt. Diese Oele, welche sich als braune Schicht auf der Oberfläche der Chlorcalciumlösung ansammeln, erstarren bei starker Winterkälte zu einer butterartigen Masse, welche man durch Pressen zwischen Leinwand leicht von anhängender Flüssigkeit trennt, und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schliesslich im krystallinen Zustand erhält. Die so gewonnenen Krystalle sind weit entfernt, eine einfache Verbindung darzustellen, sie gehören vielmehr einer ganzen Reihe von Basen an, aus der sich indessen eine, durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete, mit Leichtigkeit im Zustande der Reinheit isoliren lässt.

Das gepresste Rohproduct enthält eine nicht eben beträchtliche, doch immerhin so erhebliche Menge nicht basischer Oele, dass es wünschenswerth erscheint, dasselbe in Salzsäure aufzulösen. Aus der von einer schwarzen, theerartigen Masse getrennten Lösung der Chlorhydrate werden die Basen durch Alkali wieder in Freiheit gesetzt; sie scheiden sich zunächst als braune Flüssigkeit aus, welche aber schon nach wenigen Augenblicken zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch erneutes Pressen zwischen Leinwand wird eine weitere Menge flüssiger oder sehr leicht schmelzbarer Basen entfernt. Löst man nunmehr den Rückstand in siedendem Alkohol, so setzen sich beim Erkalten Krystalle ab, welche nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation den auch bei weiteren Krystallisationen unverändert bleibenden Schmelzpunkt 83° zeigen.

Die so erhaltene Base ist in kaltem sowohl als siedendem Wasser unlöslich. In kaltem Alkohol ist sie schwerlöslich, in siedendem löst sie sich dagegen in reichlicher Menge; aber schon bei gelinder Abkühlung der Lösung scheidet sie sich als schwach gefärbtes schweres Oel aus, welches bei völligem Erkalten der Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt die Base beim Erkalten in langen, wohlausgebildeten Nadeln von prächtigem Seideglanz. Auch in Aether und Schwefelkohlenstoff lösen sich die Krystalle mit Leichtigkeit. Von Säuren, selbst den schwächsten, wird die Base ebenfalls reichlich gelöst; die Mehrzahl der gebildeten Salze sind ausserordentlich löslich und nur schwer krystallisirbar. Willkommene Ausnahmen bieten das Bromhydrat und Jodhydrat.

Wird die Lösung eines Salzes der Base mit einem Oxydationsmittel (Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure) erwärmt, so entwickelt sich ein sehr deutlicher Geruch nach Chinon und die verdichteten Wasserdämpfe zeigen die charakteristische Schwärzung durch Alkalien. Es ist mir aber niemals gelungen das Chinon in Krystallen zu erhalten. Bei diesen Oxydationsprocessen, zumal wenn Kaliumbichromat angewendet ward, färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend blau. Eine andere beständigere Farbenreaction

zeigt die Base mit Jod, welches in geeigneter Weise mit derselben in Berührung gebracht, eine smaragdgrüne Färbung hervorbringt. Am schönsten zeigt sich diese Reaction, wenn man die Base in Nitrobenzol auflöst, und diese Lösung über ein jodbestäubtes Papier laufen lässt.

Die neue Base ist sauerstofffrei. Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung ist eine grössere Anzahl von Analysen ausgeführt worden, als für die Erkenntniss eines Körpers von so scharf ausgesprochenen Eigenschaften in der Regel erforderlich ist.

Die analytischen Zahlen, in ihrer Gesamtheit interpretirt, führen zu der Formel



welcher folgende Werthe entsprechen:

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{19}	228	80.86	80.29	80.84	81.00	—
H_{26}	26	9.22	9.22	9.00	9.19	—
N_2	28	9.92	—	—	—	10.68
	<u>282</u>	<u>100.00</u>				

Chlorwasserstoffsäures Salz. Die Base löst sich selbst in verdünntester Salzsäure, das gebildete Salz ist aber so ausserordentlich löslich, dass es erst krystallisirt, wenn die Flüssigkeit nahe zur Trockne verdampft ist. Auch in Alkohol ist es sehr löslich. Das Salz lässt sich somit auf die gewöhnliche Weise zur Moleculargewichtsbestimmung nicht benutzen. Wir haben uns daher der Methode bedient, nach welcher Liebig so viele derartige Bestimmungen ausgeführt hat, und die Menge trockenen Salzsäuregases ermittelt, welche eine gewogene Quantität der Base durch Ueberleiten bei 100^0 aufnimmt. Diesen Bestimmungen entspricht die Formel

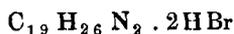


	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
1 Mol. Base	282	79.44	—	—	—
1 Mol. Salzsäure	73	20.56	19.95	20.53	20.89
	<u>355</u>	<u>100.00</u>			

Platinsalz. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so entsteht ein schön gelber krystallinischer Niederschlag; allein der gefällte Körper ist nicht homogen. Stets, und zumal wenn man mit verdünnten Flüssigkeiten arbeitet, erkennt man zwei Salze neben einander, das eine in schönen Prismen, das andere in undeutlich ausgebildeten kugelartigen Aggregaten. Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen ausschliesslich das eine oder das andere dieser Salze sich bildet.

Daher mag es denn auch kommen, dass wir bei den zahlreichen Platinbestimmungen zu sehr schwankenden Zahlen gelangt sind. Es wurden nämlich von 27.26 bis zu 28.4 pCt. Platin gefunden; eine ganze Reihe von Bestimmungen hat 27.77 pCt. ergeben. Das normale der für die Base angenommenen Formel entsprechende Platinsalz enthält 28.42 pCt. Platin, welche Zahl mit dem höchsten der gefundenen Platinwerthe zusammenfällt.

Bromwasserstoffsaurer Salz, obwohl immer noch sehr löslich, — in Wasser sowohl als in Alkohol, zumal beim Sieden, — lässt sich doch aus beiden Lösungsmitteln mit Leichtigkeit krystallisirt erhalten. Es bildet dünne rhombische Blättchen, welche

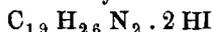


enthalten.

	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{19}	228	51.35	51.49	—	—	—	—
H_{26}	28	6.30	6.47	—	—	—	—
N_2	28	6.30	—	—	—	—	—
Br_2	160	36.05	—	36.06	36.23	36.11	36.37
	444	100.00					

Die beiden letzten Brombestimmungen sind volumetrische.

Jodwasserstoffsaurer Salz. Man erhält dieses Salz beim Erkalten der wässrigen Lösung in grossen Blättern, welche, sowohl in Wasser als auch in Alkohol ungleich weniger löslich sind als das Bromhydrat. Es ist jedenfalls die am besten charakterisirte Verbindung der Base, und desshalb auch wiederholt analysirt worden. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

		Theorie.		Versuch.								
		C_{19}		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
		C_{19}	228	42.38								
		H_{26}	28	5.20								
		N_2	28	5.20								
		I_2	254	47.22								
			538	100.00								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.			
	42.71	—	—	—	—	—	—	—	—			
	5.24	—	—	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	—	47.55	46.93	47.49	47.41	47.45	47.64	47.66	47.32			

Sämmtliche Jodbestimmungen sind ponderale mit Ausnahme der Bestimmung IX, welche eine volumetrische ist.

Quecksilberchloridverbindung. Versetzt man die Lösung des chlorwasserstoffsaurer Salzes mit einer Sublimatlösung, so entsteht ein

weisser krystallinischer Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in schönen weissen Nadeln erhalten wird. Der Quecksilber- und Chlorbestimmung nach besteht diese Verbindung aus 2 Mol. salzsauren Salzes und 3 Mol. Quecksilberchlorid. Die Formel

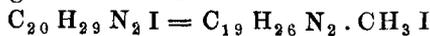
$$2(C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2HCl) \cdot 3HgCl_2$$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
C ₃₈	456	29.94	—	—
H ₅₆	56	3.68	—	—
N ₄	56	3.68	—	—
Hg ₃	600	39.39	39.53	39.61
Cl ₁₀	355	23.31	23.43	22.83
	1523	100.00		

Einwirkung des Jodmethyls auf die Base. Um Aufschluss über die Construction der Base zu erlangen, schien es vor Allem wünschenswerth, ihr Verhalten zu Jodmethyl zu studiren. Beide Körper wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Bei 100° ist die Reaction in wenigen Stunden vollendet. Durch Vereinigung der beiden Substanzen — 1 Mol. Base und 2 Mol. Jodmethyl — entsteht eine weisse, feste, gypsartige Masse, welche der Röhrenwand so fest anhaftet, dass man das Glas zerschlagen muss, um sie abzutrennen. In der Regel werden die Röhren schon durch die Ausdehnung der Substanz während der Reaction einfach auseinander gedrückt, ohne dass aber, vorausgesetzt dass sie nicht direct vom Wasser umspült waren, von dem Reactionsproduct etwas verloren ginge.

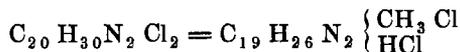
Dieses Product ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; versucht man es, die Lösung durch Erwärmen zu befördern, so erkennt man an dem Schwerlöslichwerden der Verbindung alsbald eine Zersetzung, welche überdies durch den eigenthümlichen Geruch der entwickelten Dämpfe constatirt wird. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so entweicht eine erhebliche Menge von Jodmethyl und beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung schöne, weisse, abgeplattete Nadeln eines *Jodids* ab, welche aus Wasser oder aus Alkohol, in dem sie etwas leichter löslich sind, umkrystallisirt werden können. Die Analyse zeigt, dass hier eine Verbindung von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Jodmethyl vorliegt. Die Formel



erheischt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
C ₂₀	240	56.61	56.29	—
H ₂₉	29	6.84	7.04	—
N ₂	28	6.60	—	—
I	127	29.95	—	29.50
	424	100.00		29.99

Versetzt man die wässrige Lösung des Jodids mit Alkali, so fällt alsbald ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich bei näherer Untersuchung als die ursprüngliche Jodverbindung erweist. Man hat es hier also mit einer Art quartärer Ammoniumverbindung zu thun, woraus schon folgt, dass die in diesem Aufsätze besprochene Base ein tertiäres Diamin ist. Diese Auffassung bethätigt sich unzweideutig in dem Verhalten des Jodids zu Silberoxyd. Unter Bildung von Jodsilber entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung zur Syrupdicke eingedampft werden kann, und an der Luft stehend, rasch Kohlensäure anzieht und damit ein krystallinisches Salz bildet. Der durch Silberoxyd entstehende Körper ist offenbar die dem Jodid entsprechende *Hydroxylverbindung*. Eigenthümlich und bezeichnend ist das Verhalten dieses Körpers zu Säuren. Mit Salzsäure neutralisirt liefert derselbe eine krystallinische, in Wasser sowohl als Alkohol äusserst lösliche Verbindung, welche man noch einfacher erhält, wenn das oben beschriebene Jodid direct mit Chlorsilber und Salzsäure behandelt wird. Die Analyse der durch Eindampfen erhaltenen Verbindung zeigt, dass sie nicht, wie man hätte erwarten können, dem Jodid entspricht, sondern überdies noch 1 Mol. Salzsäure enthält. Der Formel



entsprechen folgende Chlorprocente

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Chlor	19.24	19.56	19.52	19.28

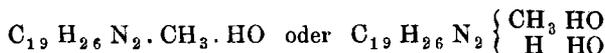
Der zweisäurige Charakter des Diamins, welcher in dem quartären Jodid zurückgetreten war, kommt also in der Chlorverbindung, welche halb *Chlormethylat*, halb *Chlorhydrat* ist, wieder zum Vorschein.

Eine entsprechende Zusammensetzung hat das aus dieser Lösung gefällte, schön krystallisirte *Platinsalz*. Die Analyse führt nämlich zu der Formel



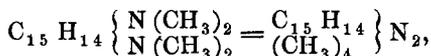
	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₂₀	240	33.88	34.29	33.61	—	—
H ₃₀	30	4.23	4.56	4.40	—	—
N ₂	28	3.95	—	—	—	—
Pt	197.4	27.86	—	—	27.89	27.92
Cl ₆	213	30.08	—	—	—	—
	708.4	100.00				

Es muss hiernach unentschieden bleiben, ob der durch Silberoxyd aus dem Jodid in Freiheit gesetzten Hydroxylverbindung die Formel

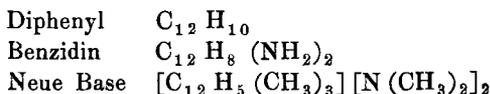


zukommt. Unterwirft man die Hydroxylverbindung der Destillation, so entwickelt sich Methylalkohol und das tertiäre Diamin wird zurückgebildet. Es wurde alsbald durch das Studium seiner Eigenschaften und zumal durch die Schmelzpunktsbestimmung identificirt. Der völligen Sicherheit wegen wurde überdies das Bromhydrat dargestellt, dessen Analyse 36.31 pCt. und 36.15 pCt. Brom ergab. Die Theorie verlangt 36.04 pCt. Brom.

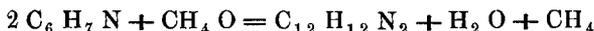
Versucht man es, sich aus den im Vorstehenden verzeichneten Beobachtungen ein Bild von der Construction der bei der Methylanilinfabrikation als Nebenproduct auftretenden krystallisirten Base zu gestalten, so gelangt man, wenn 4 Methylgruppen, als den Wasserstoff der Ammoniakfragmente ersetzend, angenommen werden, zu dem Ausdruck:



welcher sich von dem Diphenyl durch Amidirung und Methylierung oder directer noch von dem Benzidin durch Methylierung der Benzolreste sowohl als der Amidgruppen ableiten lässt.



Eine Benzidinbildung bei der Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin würde nichts auffallendes bieten

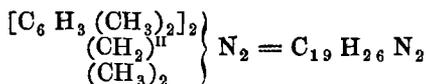


In der That entstehen bei der Reaction permanente Gase, welche beim Oeffnen des Autoclaven pfeifend aus dem Apparate entweichen. Wir zweifeln nicht, dass sie zumal aus Grubengas bestehen, obwohl eine Analyse derselben bis jetzt nicht ausgeführt worden ist. Sind aber 2 Mol. Anilin zu Benzidin verschmolzen, so würde die Bildung des von uns untersuchten *tertiären Diamins*, sowie der neben ihr auftretenden Homologen, aus dem Benzidin genau in derselben Weise erfolgen, wie sich nach unseren früheren Versuchen die ganze Reihe der höheren homologen *tertiären Monamine* aus dem Anilin entwickelt.

Die Formel lässt aber noch eine andere Auffassung zu. Wie der Eine ¹⁾ von uns schon vor Jahren gezeigt hat, werden 2 Mol. Anilin mit Leichtigkeit durch Bromäthylen mit einander verankert. Man kann nicht daran zweifeln, dass Brom- oder Jodmethylen in ganz ähnlicher Weise wirken werden, obwohl Versuche bis jetzt nicht vorliegen. Und wie das Anilin, so die Homologen desselben, das Toluidin,

¹⁾ Hofmann, Lond. R. S. Proc. IX. 277.

das Xylidin u. s. w. Denkt man sich auf diese Weise zwei Xylidinmoleculc durch die Methylengruppe vereinigt, und die in den Ammoniakresten noch intact gebliebenen Wasserstoffatome überdies durch Methylgruppen ersetzt, so gelangt man zu einem Ausdruck, welcher mit der für die krystallisirte Base aufgestellten Formel ebenfalls übereinstimmt:



Es verdient bemerkt zu werden, dass das Aethylendiphenyldiamin, gerade so wie die untersuchte Base 1 Mol. Jodmethyl fixirt und in seinem ganzen Habitus eine entschiedene Aehnlichkeit zeigt.

Die wahre Construction des krystallisirten Diamins sowie der neben ihm auftretenden homologen Basen wird sich am einfachsten durch synthetische Versuche herausstellen — wie sie sich aus den einander gegenüberstehenden Betrachtungen von selbst ergeben.

Im Laufe der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchung haben uns Hr. G. Krell bei der Darstellung der Base aus dem Rohproducte, sowie die HH. E. Mylius und A. Helms bei der Ausführung der Analysen sehr werthvolle Hülfe geleistet, für welche wir denselben zu bestem Danke verpflichtet sind.

III. A. W. Hofmann: Ueber die violetten Farbabbkömmlinge der Methylaniline.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXLVI; vorgef. vom Verf.)

Die Umwandlung des Anilins in einen prachtvollen rothen Farbstoff, der sich alsbald der Industrie dienstbar erwiesen hatte, musste schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker den zahlreichen Substitutionsproducten zulenken, welche, wie ich gezeigt hatte, durch die Einwirkung der Alkoholjodide auf das Anilin entstehen. In der That hat man denn auch schon bald nach der Entdeckung des Anilinroths diese Untersuchung aufgenommen. Die ersten, allerdings vorzugsweise speculativen Angaben über Pigmente aus Substitutionsproducten des Anilins, rühren von Hrn. E. Kopp¹⁾ her, der indessen bereits zu der Auffassung gelangt war, dass sich die so gebildeten Farbstoffe in dem Maasse mehr von dem Roth entfernen und dem Blau nähern, als die Substitution von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs in dem Anilin sich weiter erstreckt hat. Eingehendere Studien in dieser Richtung sind einige Zeit später von Hrn.

¹⁾ E. Kopp, Compt. Rend. 411, 363.