

lieferte es ein schön krystallisirtes Platinsalz, dessen Analyse genau die dem Methylanilinsalz entsprechenden Zahlen gab:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	31.51	31.50	31.507.

Das Vol.-Gew. wurde bei 15° zu 0.976 gefunden. Der Siedepunkt lag zwischen 190 und 191°, also merkwürdiger Weise nur um ungefähr 1° niedriger als der des Dimethylanilins. Um einen durch etwaige Ungenauigkeit des Thermometers veranlassten Irrthum auszuschliessen, wurde ganz reines Dimethylanilin (aus Trimethylphenylammoniumjodid dargestellte) sowie auch reines Anilin gleichzeitig nochmals mit demselben Thermometer auf ihren Siedepunkt untersucht. Ersteres, welches früher bei 192° gesiedet hatte, zeigte den Siedepunkt 191 bis 192°; Anilin siedete bei 182°.

Hr. S. Reimann hat die Güte gehabt nach diesem Verfahren grössere Mengen von reinem Monomethylanilin darzustellen und mich auf diese Weise in den Stand gesetzt, einige Angaben, welche ich früher über diesen Körper gemacht habe¹⁾, zu berichtigen. Reines Monomethylanilin giebt keine Reaction mehr mit Chlorkalklösung; auch wird aus dem oxalsauren Salze beim Erhitzen kein Anilin zurückgebildet. Wenn ich früher anderer Meinung war, so muss die kleine Menge Substanz, mit der ich damals zu operiren hatte, wodurch die völlige Abscheidung von Anilin sehr erschwert wurde, diesen Irrthum entschuldigen.

154. A. W. Hofmann: Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecul.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCIX; vorgetragen vom Verfasser.)

In einem vor anderthalb Jahren veröffentlichten Aufsätze²⁾ habe ich gezeigt, dass sich bei der Einwirkung hoher Temperaturen auf die Chloride, Bromide und Jodide der mono-, di- und trisubstituirten Methyl-derivate des Phenylammoniums die Methylgruppen in der Weise verschieben, dass zuerst aus der quartären eine tertiäre, dann aus der tertiären eine secundäre und endlich aus der secundären eine primäre Verbindung entsteht, indem die Methylgruppen in den Phenylkern eintreten. Am Schlusse dieser Abhandlung bemerkte ich, dass ich beabsichtige, diese Beobachtungen etwas zu verallgemeinern. Einige in

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 150

²⁾ Hofmann, diese Berichte V, 704.

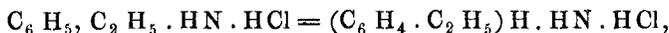
dieser Richtung angestellte Versuche sind im Laufe dieses Winters angestellt worden, bei welchen mir Fräulein Julie Lermontoff mit ebenso grosser Umsicht wie vollendeter Experimentirkunst höchst werthvolle Hülfe geleistet hat.

Wanderung der Aethylgruppe. Das zu den Versuchen verwendete Aethylanilin stammte aus den Werkstätten der HHrn. Dr. Martius und Dr. Mendelssohn-Bartholdy und war von Hrn. Georg Krell durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Aethylalkohol dargestellt worden. Es zeigte nach mehrfachem Fractioniren den Siedepunkt 204—206°; mit Platinchlorid bildete es ein ölförmiges Salz, welches allmählich fest ward; mit Schwefelsäure oder Salzsäureflüssigkeit zusammengebracht, lieferte es kein krystallisirtes Salz. Wurde aber wasserfreies Chlorwasserstoffgas in die Basen eingeleitet, so erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse.

Das auf diese Weise erhaltene salzsaure Salz des Aethylanilins wurde nunmehr in geschlossenen Röhren einer Temperatur von 300 bis 330° unterworfen. Als man die Röhren nach etwa drei Stunden erkalten liess, hatten sich die Krystalle in einen braunen honigartigen Syrup verwandelt, der auch bei völligem Erkalten keine krystallisirte Structur zeigte. Als aber die Einwirkung der Wärme 12 bis 18 Stunden angedauert hatte, war der Syrup wieder in Krystalle übergegangen, die allerdings in einer braunen harzartigen Materie eingebettet waren. Der Versuch wurde jetzt unterbrochen, der Röhreninhalt mit Wasser behandelt, wobei das harzige Zersetzungsproduct ungelöst zurückblieb, und das Filtrat zur Abscheidung der Base mit Alkali versetzt. Diese Base war keine secundäre Base, kein Aethylanilin mehr, sondern gab sich sogleich als eine primäre Base als Phenäthylamin zu erkennen. Ein Tropfen derselben mit selbst verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zusammengebracht, erstarrte alsbald zu schwerlöslichen krystallinischen Massen; beim Vermischen mit Platinchlorid entstand augenblicklich ein in schönen sternförmig gruppirten Nadeln anschiessendes Platinsalz.

Bei der Destillation ging das Hauptproduct zwischen 212° und 216° über; es hatten sich aber auch noch höhersiedende Basen gebildet; das Thermometer zeigte zuletzt bis über 230°.

Die zwischen 212° und 216° siedende Base wurde in das Platinsalz übergeführt, dessen Analyse unzweideutig darauf hinwies, dass die Reaction in dem durch die Erfahrungen in der Methylreihe angedeuteten Sinne stattgefunden hatte



denn es wurden trotz der völligen Aenderung in den Eigenschaften die Platinprocente des Aethylanilinsalzes gefunden:

	Theorie.	Versuch.
Platin	30.22	30.09.

Dass hier wirklich eine primäre Base vorlag, wurde noch durch einen besonderen Methylirungsversuch constatirt. Bei mehrmals wiederholter Behandlung mit Jodmethyl war die zwischen 212^o und 216^o siedende Fraction in ein schön krystallisirtes quartäres Jodid übergegangen, welches in letzter Instanz zur Entfernung von etwa noch vorhandener unvollständig substituirtter Base mit Alkali behandelt und, nach der Umwandlung des letzteren in Carbonat, in Alkohol gelöst, mit Aether gewässelt, und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Analyse zeigte, dass 3 Methylgruppen aufgenommen worden waren.

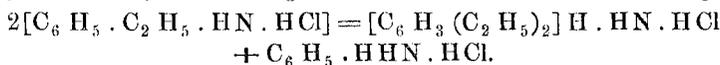
Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Jod	43.64	43.54.

Die höher siedenden Fractionen des durch die Einwirkung der Wärme auf Aethylanilinchlorhydrat gebildeten basischen Productes bestehen auch noch vorzugsweise aus Phenäthylamin, wenigstens gab ein aus denselben dargestelltes Platinsalz einen nur wenig verminderten Platingehalt (29.7 pCt). Der höhere Siedepunkt war offenbar durch die Bildung von kleinen Mengen einer Base mit zweifach äthylirten Phenylkern bedingt, wahrscheinlich nach der Gleichung



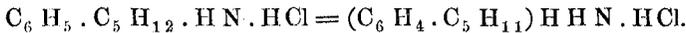
Das Phenäthylamin, welches in diesen Versuchen durch Atomwanderung im Molecule entstanden war, ist bereits auf anderem Wege erhalten worden. Gleichzeitig ist die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylbenzol einerseits von den HH. F. Beilstein ¹⁾ und A. Kuhlberg, andererseits von Hrn. Martius ²⁾ und mir selber studirt worden. Unter den verschiedenen Nitroverbindungen, welche diese unabhängig von einander ausgeführten Untersuchungen kennen gelehrt haben, ist ein bei 145^o siedendes Mononitrosubstitut, welches bei der Reduction ein mit dem oben beschriebenen gleich zusammengesetztes primäres Monamin liefert. Beilstein und Kuhlberg geben den Siedepunkt zwischen 213^o und 214^o; wir fanden ihn zu 212^o. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften der auf beiden Wegen gewonnenen Basen sowie ihrer Salze, zumal der charakteristischen schwerlöslichen Sulfate lässt keinen Zweifel, dass dieselben identisch sind.

¹⁾ P. Beilstein und A. Kuhlberg, Zeitschr. Chem. 1869, 524.

²⁾ Martius und Hofmann, diese Berichte II, (1869) 411.

Wanderung der Amylgruppe. Das zu den Versuchen angewendete Amylanilin war durch zwölfstündiges Erhitzen vom Anilinchlorhydrat mit Amylalkohol auf 200° gewonnen worden. Die Hauptmasse des durch Alkali abgeschiedenen Reactionsproductes siedete zwischen 250° und 260°, aus der sich das Amylanilin mit dem für die aus Jodamyl dargestellte Base beobachteten Siedepunkt von 258° durch Fractionirung gewinnen liess. Das Amylanilin besitzt die Eigenschaften der secundären Monamine, es erstarrt weder mit Salzsäure noch Schwefelsäure zu krystallisirten Salzen; mit Platinchlorid bildet es eine sich ölig ausscheidende langsam festwerdende Verbindung.

Das Amylanilin wurde nunmehr durch Sättigung mit trockenem chlorwasserstoffsäuren Gase in Chlorhydrat verwandelt, und dieses in zugeschmolzenen Röhren auf 300 bis 340° erhitzt. Auch in diesem Falle war das Salz nach 12 Stunden in eine von harzigen Substanzen umschlossene Krystallmasse verwandelt worden, welche in Wasser gelöst und filtrirt mit Alkali ein basisches Oel von nahezu dem Siedepunkt des angewendeten Amylanilins, aber von wesentlich verschiedenen Eigenschaften lieferte. Das ganze Gebabe, zumal aber die Fähigkeit, ein zwar leicht schmelzbares, jedoch gut krystallisirendes Chlorhydrat, ein schwerlösliches, krystallinisches Sulfat, sowie auch ein gut krystallisirendes Platinsalz zu bilden, bezeichnete alsbald die Umwandlung der secundären in eine primäre Base:



Das zwischen 260 und 265° siedende basische Product wurde in ein Platinsalz verwandelt, dessen Analyse, wie im Voraus erwartet werden durfte, die Zusammensetzung des Amylanilinplatinsalzes ergab.

	Theorie.	Versuch.
Platin	26.79	26.78.

Um das Phenamylamin als primäre Base zu charakterisiren, wurde auch in dem vorliegenden Falle die Darstellung eines quartären Ammoniumjodids nicht unterlassen. Der Versuch wurde mit Jodmethyl ausgeführt und die Reinigung des Productes in bekannter Weise bewerkstelligt. Es wurden, wie bei dem Versuche mit Phenäethylamin, 3 Methylgruppen fixirt. Das quartäre Jodid krystallisirt mit Leichtigkeit; seiner Zusammensetzung



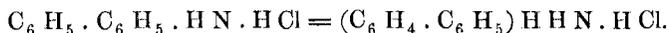
entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Jod	38.1	38.02.

Wie die salzsauren Salze des Aethyl- und Amylanilins werden wohl auch die höher substituirtten Aniline dieser Reihen die Erschei-

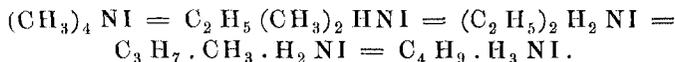
nung der Atomwanderung zeigen, und ebenso auch die mit Hilfe anderer Alkoholreihen gewonnenen Anilinderivate.

Schliesslich mögen indessen noch einige negative Versuche kurze Erwähnung finden. Es schien mir von Interesse, zu ermitteln, ob unter den hier in Frage kommenden Bedingungen die Phenylgruppe auch noch eine zweite Phenylgruppe aufnehmen könne. Zu dem Ende wurde chlorwasserstoffsaurer Diphenylamin mehrere Tage lang auf 360° erhitzt; es hätte sich salzsaures Xenylamin bilden können.



Allein das Salz hatte keine Veränderung erlitten.

In ähnlicher Weise erfolglos sind die Versuche geblieben, Methylverschiebungen in nicht-aromatischen Ammoniumsalzen zu hewerkstelligen. Aus Tetramethylammoniumjodid hätten möglicher Weise tertiäre, secundäre und primäre Salze entstehen können:



Allein tagelang bei der Temperatur des schmelzenden Bleis erhalten, wird das Tetramethylammoniumjodid nicht verändert.

155. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche¹⁾.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CC; vorgetragen vom Verfasser.)

Oxydirende Wirkung der Kohle. [28.]

Frisch bereitet löst sich das Leukanilin in Alkohol zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit auf. Aber auch nach längerem Aufbewahren hat sich die Base so wenig oxydirt, dass ihre Alkohol-Lösung kaum merklich geröthet erscheint. Versetzt man eine solche Lösung mit einer kleinen Menge feinzerteilter Thierkohle — wie sie alltäglich zur Entfärbung angewendet wird — und erhält die Flüssigkeit einige Augenblicke im Sieden, so zeigt es sich nach dem Filtriren, dass sie eine tiefcarmoisinrothe Farbe angenommen hat. Unter dem Einflusse des in den Poren der Kohle verdichteten Sauerstoffs hat sich eine erhebliche Menge des Leukanilins wieder in Rosanilin zurückverwandelt.

Oxydation, veranschaulicht durch die Bildung gefärbter aus ungefärbten Verbindungen bei Berührung mit der Luft. [29.]

Solche mit Oxydationserscheinungen Hand in Hand gehende Färbungen werden oft genug beobachtet; ein Jeder denkt alsbald an die

¹⁾ Vergl. diese Berichte IV, 243.