

189. Carl Hell und Paul Schoop: Untersuchung eines Anilinderückstandes.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Die bei der Darstellung des Rohanilins entstehenden und bei der Destillation desselben im Rückstand bleibenden, hochsiedenden Produkte sind schon öfters Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung gewesen und namentlich waren es die Arbeiten von A. W. Hofmann, denen wir Aufklärung über diesen Gegenstand verdanken. Noch vor wenigen Jahren hatte er¹⁾ bei der Untersuchung eines solchen Rückstandes aus der Fabrik von J. Weiler und Söhne gefunden, dass derselbe vorzugsweise aus Phenylendiamin bestand, während er früher²⁾ in den „queues d'aniline“ einer französischen Fabrik ein Gemenge von Toluylendiamin und Phenylendiamin nachgewiesen hatte.

Unsere Untersuchung erstreckte sich auf einen Rückstand, welcher sich unter den Präparaten des hiesigen Laboratoriums befand und gleichfalls aus der Fabrik von J. Weiler und Söhne stammte. Der ursprünglich flüssige Inhalt der etwa 2 l fassenden Blechflasche hatte sich im Laufe der Zeit zum grösseren Theil in eine Krystallmasse verwandelt, welche, durch Absaugen von dem flüssig gebliebenen Theil getrennt, durch Destillation im Wasserstoffstrom und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol leicht gereinigt werden konnte. Die in schönen, dicken, stark glänzenden Prismen krystallisirende Verbindung wurde ohne Schwierigkeit als das von A. W. Hofmann näher untersuchte Paratoluylendiamin erkannt. Es schmolz genau bei 99° und siedete zwischen 283—285°.

Das salzsaure Salz (Chlorwasserstoffgehalt gefunden 36.91 pCt., berechnet 37.44 pCt.) krystallisirte aus der Lösung in überschüssiger Salzsäure in Nadeln, die sich an der Luft besonders beim Trocknen schwach röthlich färbten.

Das Platindoppelsalz (Platingehalt gefunden 36.83 pCt., berechnet 37.01 pCt.) schied sich beim Vermischen der concentrirten salzsauren Lösung mit Platinchlorid in gelben, in Wasser leicht löslichen Blättchen aus.

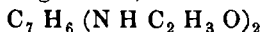
Das schwefelsaure Salz (Schwefelsäuregehalt gef. 43.66 pCt., ber. 44.54 pCt.) liess sich schwer durch Auflösen der freien Base in überschüssiger, starker Schwefelsäure als weisses Krystallpulver erhalten.

Das Diacetoparatoluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_2H_3O)_2$, konnte gleichfalls sehr leicht krystallisirt erhalten werden. Nach mehrstündigem Erhitzen mit Eisessig am Rückflusskühler und Ab-

¹⁾ Diese Berichte IV, 812.

²⁾ Jahresber. f. Chemie 1861, 513.

destilliren des Ueberschusses erstarrte der Inhalt des Kölbchens zu einer festen Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wurde. Die büschelig gruppirten, nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 223° und sind somit identisch mit der von Koch¹⁾ und Tiemann²⁾ erhaltenen Verbindung. Der Stickstoffgehalt wurde zu 13.61 pCt. gefunden, während die Formel



13.69 pCt. verlangt.

Grössere Schwierigkeiten bereitete die Untersuchung des flüssig gebliebenen Theils des Rohprodukts, in welchem nach den Angaben von Hofmann die Gegenwart von Phenylendiamin anzunehmen war. Es stellte ein schwarzbraunes, dickflüssiges Oel dar, das in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich war. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom ging es fast vollständig zwischen 280 — 285° über; es bildete ein schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel, das in Berührung mit Luft sich rasch blau bis schwarzbraun färbte. Nach längerem Stehen, rascher beim Schütteln, schied sich aus demselben noch eine weitere Menge weisser Krystalle ab, welche sich mit dem Toluylendiamin von 99° Schmelzpunkt identisch erwiesen. Nachdem die etwa ein Drittel bis die Hälfte des Ganzen betragende Krystallausscheidung getrennt war, blieb ein Oel übrig, welches trotz aller angewandten Mühe nicht mehr zu weiterer Krystallisation zu bringen war. Auf Zusatz von überschüssiger, starker Salzsäure wurde aus demselben ein Krystallmehl abgeschieden, das durch Waschen mit Alkohol vollkommen rein erhalten werden konnte. Die Chlorwasserstoffbestimmung ergab 36.85 pCt., $C_7 H_6 (NH_2 HCl)_2$ verlangt 37.44 pCt.

Das Platinsalz bildete hellgelbe Blättchen, welche leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich waren und 37.05 pCt. Platin enthielten. Mit Schwefelsäure wurde gleichfalls ein Salz erhalten, das in langen, schönen Nadeln krystallisirte, die sich an der Luft schwach rötheten. Der Schwefelsäuregehalt wurde zu 44.0 pCt. Schwefelsäure gefunden; für $C_7 H_6 (NH_2)_2 \cdot H_2 SO_4$ berechnet sich 44.5 pCt. Wie man sieht, stimmen diese Zahlen wieder sehr nahe mit den Salzen des Toluylendiamins überein. Durch Zusatz von Natronlauge schied sich die Base jedoch wieder ölförmig ab, und konnte auf keine Weise zum Krystallisiren veranlasst werden. Wir haben deshalb versucht, ob nicht durch Ueberführung in die Diacetylverbindung die weitere Trennung und Isolirung krystallisirbarer Produkte gelingt. Wird zu diesem Zwecke das durch Berührung mit Luft wieder dunkel gefärbte Oel in überschüssigem Eisessig gelöst,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 132.

²⁾ Diese Berichte III, 8.

so tritt eine merkbare Wärmeentwicklung ein und nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler und Abdestilliren des überschüssigen Eisessigs hinterbleibt ein harzartig erstarrender Rückstand, der sich beim Behandeln mit Wasser leicht bis auf einen in Wasser schwerer löslichen, wesentlichen aus dem bei 223° schmelzenden Diacetotoluyldiamin und einem höher schmelzenden Körper, von dem unten noch mehr die Rede sein soll, bestehenden Rückstand auflöste. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung wurde jedoch wieder derselbe harzartige, unkrystallisirbare Körper erhalten.

Ein Versuch, ob nicht durch Schütteln mit Aether eine krystallisirbare Verbindung erhalten werden könne, ergab ein eigenthümliches Resultat. Wurde die bis zum Syrup eingedampfte, wässerige Lösung der acetylrten Verbindung anhaltend mit alkoholhaltigem Aether geschüttelt, oder noch besser damit längere Zeit im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, so nahm der Aether sehr bald ein milchiges Aussehen an, und es zeigte sich in demselben eine weisse, lockere, verfilzte Krystallmasse suspendirt, welche mit dem Aether leicht durch Decantiren oder mittelst des Scheidetrichters von dem schweren, braunen Syrup getrennt werden konnte. Dieser krystallisirbare Körper bestand gleichfalls, wie der bei der Behandlung mit Wasser resultirende, feste Rückstand zum Theil aus dem bei 223° schmelzenden Diacetotoluyldiamin, welches durch Ausziehen mit heissem Wasser leicht entfernt werden konnte, zum grösseren Theil aber aus einer selbst in siedendem Wasser nur schwer löslichen Verbindung, welche aus viel heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, und so in langen, verfilzten, das ganze Gefäss anfüllenden Nadeln erhalten werden konnte.

Diese Verbindung unterscheidet sich ausser der Form der beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle und ihrer viel geringeren Löslichkeit in Wasser und Alkohol namentlich durch den höheren Schmelzpunkt, der gegen 290° liegend bestimmt wurde. Derselbe liess sich nicht genau feststellen, da das Schmelzen unter Schwärzung und Sublimation stattfand. Beim Erhitzen mit festem Natronhydrat geht ein vollkommen erstarrendes Destillat über, welches, aus Wasser umkrystallisirt, die säulenförmigen, genau bei 99° schmelzenden Krystalle des Paratoluyldiamins lieferte.

Leider sind wir aus Mangel an Material bis jetzt noch nicht im Stande gewesen, die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindung, die, wie aus der Zersetzung mit Natronhydrat hervorgeht, gleichfalls ein Paratoluyldiaminderivat sein muss, genauer festzustellen.

Zwei Elementaranalysen und Stickstoffbestimmungen, welche mit der mehrmals umkrystallisirten und ganz das Aussehen eines reinen Körpers zeigenden Substanz ausgeführt wurden, stimmten zwar unter sich sehr gut überein, gaben aber Zahlen, welche sich mit keiner einigermaßen wahrscheinlichen Formel in Einklang bringen lassen.

	Gefunden			
C	66.2	66.25	—	— pCt.
H	8.5	8.7	—	—
N	—	—	14.8	14.7 - .

In Beziehung auf den Kohlenstoffgehalt würden diese Zahlen am ehesten auf ein Monoacetotoluyldiamin, dessen Formel

C	65.85 pCt.
H	7.32 -
N	17.10 -

verlangt, passen, sie weichen aber in dem zu hohen Wasserstoffgehalt und in dem viel zu niedrig gefundenen Stickstoffgehalt so erheblich davon ab, dass eine solche Annahme nicht wohl zulässig erscheint, abgesehen davon, dass das Monoacetotoluyldiamin von Tiemann schon dargestellt, und für dasselbe ganz andere Eigenschaften nachgewiesen wurden.

Die auf angegebene Weise durch Behandlung mit Wasser und alkoholhaltigem Aether von krystallisirbaren Produkten möglichst befreite, harzartige Acetylverbindung wurde der Destillation unterworfen, wobei sie bei einer mit Quecksilberthermometer nicht mehr bestimm- baren Temperatur übergang und ein hell röthlich gefärbtes, glasartig erstarrendes Destillat lieferte, das sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich war, sich in Berührung mit der Luft allmählig grün, dann braunschwarz färbte, und einen auffallenden Fäcesgeruch besass. Eine Analyse ergab:

C	64.60 pCt.
H	7.71 - ,

somit auch wieder Zahlen, welche am besten auf ein Diacetotoluylen- diamin, dessen Formel

C	64.08 pCt.
H	6.91 -

verlangt, passen. Bei der Destillation mit trockenem Natronhydrat ging die freie Base als ein hellgelbes, nicht krystallisirbares Oel über, welches, durch mehrmalige Destillation von Wasser befreit, zwischen 283—285° siedete und selbst in einer Kältemischung nicht erstarre, An der Luft färbt es sich rasch schwarzbraun und zeigt in seinem Verhalten überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit dem flüssigen Theil des ursprünglichen Rückstandes. Die Analyse ergab:

C	69.1	69.1	—	pCt.
H	8.8	8.7	—	-
N	—	—	22.3	- .

$C_7H_{10}N_2$ verlangt

C	68.8 pCt.
H	8.2 -
N	22.9 - .

Es geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass auch der flüssige Theil des untersuchten Anilindrückstandes vorwiegend aus Toluylendiamin besteht, das entweder einer neuen flüssigen Modification angehört, oder wie es wahrscheinlicher ist, einer schon bekannten, welche in Folge geringer Verunreinigungen oder Beimengung isomerer Toluylendiamine jene flüssige, unkrystallisirbare Beschaffenheit erhalten hat. Diese von den früheren Beobachtungen A. W. Hofmann's zum Theil abweichenden Resultate finden ihre Erklärung wohl darin, dass bekanntlich zweierlei Anilinöle fabricirt werden, reines und toluidinhaltiges. Je nachdem nun der untersuchte Rückstand von der Bereitung des ersteren oder des letzteren herrührte, musste entweder reines Phenylendiamin oder ein Gemenge von Phenylendiamin und Toluylendiamin beobachtet werden; ja es scheint fast, dass, wenn ein Gemenge von Benzol und Toluol durch die nicht vorsichtig genug geleitete Einwirkung der Salpetersäure zu weit nitriert wird, sich vorzugsweise das Toluol an der Bildung eines Dinitrosubstitutionsprodukts theilnimmt, so dass bei der hernach stattfindenden Reduction fast ausschliesslich Toluylendiamin entsteht, das sich dann in dem Anilindrückstand vorfinden wird.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, März 1879.

190. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber Additionsprodukte der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Jahresfrist hatten wir der chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht über eine molekulare Verbindung des Broms mit Essigsäure, die unter den verschiedensten Bedingungen, besonders leicht bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure entsteht. Wir haben ferner ältere Versuche von Steiner¹⁾ bestätigend hervorgehoben, dass namentlich die Bromwasserstoffsäure geeignet sei, mit Brom und Essigsäure krystallisirbare Verbindungen einzugehen.

Wir haben nun dieses Verhalten näher geprüft, einestheils um die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher sich die Verbindungen zwischen Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff bewegen, andertheils weil sich uns immer mehr und mehr die Ueberzeugung aufdrängte, dass zum Zustandekommen der krystallisirbaren Additionsprodukte zwischen Brom und Essigsäure die Gegenwart von Bromwasserstoff überhaupt nothwendig sei.

¹⁾ Diese Berichte VII, 184.