

Aldehyd giebt entfernt nicht die der Theorie nach zu erwartenden Mengen, denn

0.1 in wässriger Lösung gab nur 0.028 Jodoform,
0.08 in alkohol. - - - 0.015 -

Hervorragend Jodoform bildende Körper sind die Ketone mit einer Methylgruppe. Es wurden geprüft:

Methyläthylketon,
Methylhexylketon,
Methylphenylketon,

von denen das erstere namentlich sich genau wie das Aceton verhielt. In den letzten beiden Körpern, die schwer löslich sind, müssen, um die Reaktion recht deutlich hervortreten zu lassen, nur ganz kleine Mengen jedesmal zur Verwendung kommen.

Da bei der Einwirkung von Jod auf Aceton neben Jodoform Essigsäure erhalten wird, wie dies u. A. auch Sokolowsky¹⁾ nachgewiesen hat, so werden voraussichtlich aus den soeben genannten Körpern

Propionsäure,
Heptylsäure und
Benzoësäure

als Spaltungsprodukte auftreten und es dürfte somit diese Reaktion ein Mittel an die Hand geben, in einfacher Weise von dem Keton zu der Säure mit einem Atom weniger Kohlenstoff zu gelangen. Ich würde mich freuen, wenn einer der jüngeren Fachgenossen diese Vermuthung auch einmal experimentell zu belegen unternähme, da meine Zeit es mir leider nicht gestattet, dieser Frage selbst nachzugehen.

Berlin, den 10. Mai 1880.

262. G. Krämer und M. Grodzky: Ueber den Einfluss der in dem Holzgeiste enthaltenen Nebenbestandtheile auf die Methylierung des Anilins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Krämer.)

Unsere Arbeiten auf dem Holzgeistgebiete hatten uns schon vor Jahren¹⁾ den Wunsch nahe gelegt, den Einfluss, welchen ein Gehalt des Methylalkohols an Dimethylacetal auf seine Verarbeitung auf Dimethylanilin ausübt, festzustellen. Da sich indessen zeigte, dass dieser Körper, obwohl ein steter Begleiter des rohen Holzgeistes, offenbar nur das Produkt der Einwirkung des darin vorkommenden Aldehyds auf den Methylalkohol im sogenannten Methylalkohol für Farbzwecke nur

¹⁾ Jahresber. 1876, 492.

²⁾ Diese Berichte IX, 1931.

sehr selten nachzuweisen ist, so erschien es von Wichtigkeit dieses Studium auch gleich auf die übrigen den Methylalkohol begleitenden Substanzen auszudehnen. Die sehr zahlreichen Versuche, welche zu diesem Ende angestellt sind, hatten nicht allein im Auge die Menge und Eigenschaften des bei der Einwirkung solcher Alkohole auf das salzsaure Anilin resultirenden Basen festzustellen, sondern sollten sich auch weiterhin auf die Bestimmung der Natur des durch Oxydation aus ihnen erhaltenen Violetts ausdehnen. Leider ist dieser Theil der Arbeit an der Schwierigkeit gescheitert, eine geeignete, sich im Rahmen unserer Versuche haltende Methode ausfindig zu machen, um die Ausbeute an Farbstoff quantitativ fest zu stellen. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken nur ganz allgemein auf die dabei beobachteten Thatsachen hinzudeuten und würden überhaupt von der Veröffentlichung des Vorstehenden abgesehen haben, da es voraussichtlich dem Theoretiker nichts Interessantes und dem Praktiker nichts Neues bietet, wenn nicht die vorstehende Mittheilung über die analytische Bestimmung des Acetons es wünschenswerth gemacht hätte über die Wirksamkeit dieses Körpers einige zahlenmässige Anhaltspunkte zu geben.

Die Methylierung des Anilins geschah in zugeschmolzenen Glasröhren, welche gewöhnlich mit 50 g²⁾ salzsaurem Anilin und entsprechenden Mengen Methylalkohol resp. Gemischen von diesem und den zu untersuchenden Substanzen beschickt und in einem Luftbade 10 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden. Wir betrachteten die Methylierung als vollendet, wenn eine herausgenommene Probe mit Chlorkalklösung keine Anilinreaktion mehr gab. Wurde das salzsaure Anilin zur Hälfte durch entsprechende Mengen freien Anilins ersetzt, wie dies wohl meistens in der Praxis geschieht oder ging man in dem Verhältniss des zugesetzten Methylalkohols bis auf die Theorie herunter, so genügte eine Digestion von 10 Stunden nicht mehr, sondern es musste länger oder höher erhitzt werden. Die grössere Leichtigkeit mit der wir unser Luftbad auf die niedrigere Temperatur von 180° constant erhalten konnten ist Anlass gewesen, dass die überwiegende Mehrzahl der Versuche ausschliesslich mit salzsaurem Anilin und Methylalkohol in dem Verhältniss von 50 g zu 30 ccm entsprechend 5 pCt. über die Theorie ausgeführt sind.

Zur quantitativen Ermittlung der Basen wurde der Röhreninhalt in eine kupferne, etwa 1 l fassende Blase gespült, die nöthige Menge Bariumhydrat hinzugefügt und nunmehr die freie Base mittelst Wasserdampf abgeblasen. Der Kühler mündet in eine graduirte, zur Hälfte mit Kochsalzlösung gefüllte Bürette. Durch einmaliges Umkehren

1) Eine Reihe mit 64 g salzs. Anilin ausgeführter Versuche ist der Uebersichtlichkeit halber auf 50 g umgerechnet.

derselben nach beendetem Versuch wird alles an den Wänden hängende Wasser von der Kochsalzlösung aufgenommen, und die auf derselben schwimmende Base kann ziemlich genau bis auf zehntel Kubikcentimeter direkt abgelesen werden.

Zur Bestimmung des sich bei dem Methylierungsprocess constant bildenden Chlorids von Trimethylphenylammonium wurde der wässrige Blasenrückstand durch Kohlensäure vom etwa überschüssigem Bariumhydrat befreit, filtrirt und dann im Wasserbade zur Trockene verdampft. Der mit absolutem Alkohol erhaltene Auszug wurde in ein tarirtes Schälchen gebracht, von Neuem verdampft und gewogen. Das so erhaltene Chlorid ist nicht rein, hält namentlich noch Wasser zurück. Da es sich indessen nur um vergleichende Bestimmungen handelt, so haben wir eine weitere Reinigung, welche ohne Verluste nicht abgegangen sein würde, nicht versucht.

50 g Anilinchlorhydrat gaben nun:

	Absol. Methylalkohol aus Methylformiat	Dimethylanilin	Chlorid der Ammon- base
1)	31.5 ccm	42.2 ccm	7.8 g
2)	33 -	42.0 -	8.4 -

ein Zusatz von 6.3 ccm Wasser änderte an der Ausbeute nichts, denn man erhielt

3) 42.2 ccm 11.

Die bei vorstehenden Versuchen erhaltene Base enthielt immer gewisse Mengen Monomethylanilin, wie durch Essigsäureanhydrid leicht nachzuweisen war, welches indessen quantitativ nicht bestimmt wurde. Das spec. Gew. wurde bei 15° C. zu 0.963 gefunden, der Siedepunkt blieb fast constant zwischen 190—192°, so dass nur bei dem letzt übergehenden Kubikcentimeter ein Steigen des Thermometers bis auf 194° wahrzunehmen war.

Von Methylalkoholen für Farbzwecke, wie sie in den Handel gelangen, gewöhnlich 7.3 Jodmethyl liefernd, wurden erhalten:

4)	32 ccm	41.6	—
5)	33 -	40.6	—
6)	34.5 -	40.0	9.7.

Um den Einfluss zu prüfen, welchen ein grösseres Verhältniss von Methylalkohol zu Anilin bei der Methylierung auf die Ausbeute an Dimethylanilin hat, wurden noch folgende Versuche mit Methylalkohol des Handels angestellt:

7)	33.2 ccm	40.4	8.4
8)	37.6 -	35.8	10.6
9)	40.7 -	32.7	18.2.

Wie vorauszusehen war, wurde das Minus an freier Base durch das Plus an Ammoniumbase zum grösseren Theil ausgeglichen, jedoch ergab sich bei den Versuchen, dass ein nicht unbeträchtlicher Theil

von Methylalkohol in Form von Methyläther für die Methylierung verloren geht, denn in all den bei diesen Versuchen beschickten Röhren war ein sehr namhafter Druck wahrzunehmen und der Methyläther entwich beim Oeffnen unter starkem Aufschäumen des Röhreninhalts.

Die zahlreichen, mit verschiedenen Methylalkoholen noch angestellten Versuche, welche wir nicht im Einzelnen anführen wollen, ergaben übereinstimmend, dass die Schwankungen in der Ausbeute an Base bei Anwendung derselben Menge Methylalkohol und von derselben Reinheit 2—3 pCt. nicht überschritten; ebenso ging der Siedepunkt aller dieser Produkte über 195° nicht hinaus. Unreinere Alkohole gaben entsprechend geringere Ausbeute an Base von höher gehendem Siedepunkt, auch zeigte sich in den damit beschickten Röhren ein höherer Druck. Ein Zusatz von essigsauerm Methyl wirkt zwar entsprechend seinem Gehalt an Methylalkohol, jedoch mussten die damit beschickten Röhren länger erhitzt werden, wenn die Methylierung zu Ende geführt sein sollte.

		Abs. Methylalkohol	Base	Ammonverbdg.
10)	7 ccm des Acetats	30 ccm	39.8	—
11)	3.3 - - -	33 -	38.4	11.9.

Das resultirende Methylanilin war dem Siedepunkt nach so rein wie das in den Versuchen 1—3 erhaltene. Ein Zusatz von Dimethylacetal zu 33 ccm abs. Methylalkohol und 50 g Anilinchlorhydrat gab bei Anwendung von:

		Base	
12)	0.35 ccm Dimethylacetal	39.9 ccm	—
13)	0.30 - - -	35.6 -	11.5,

ein Zusatz von Aceton zu demselben Gemisch bei Anwendung von

		Base	Ammonverbdg.
14)	0.35 ccm Aceton	40.1 ccm	—
15)	1.65 - -	37.5 -	6.6
16)	3.30 - -	34.2 -	5.8
17)	3.1 - - + 6.3 ccm Wasser	33.7 -	6.4.

Ein Zusatz endlich von

18)	3.3 - Allylalkohol	37.5 -	9.5.
-----	--------------------	--------	------

Der Siedepunkt der in vorstehenden Versuchen erhaltenen Basen stieg bei den etwa 1 pCt. betragenden Zusätzen auf 195°, sie verhielten sich also etwa wie die aus käuflichem reinen Methylalkohol erhaltenen Produkte, während er bei den 5 und 10 pCt. betragenden Zusätzen auf 200° und darüber stieg. Die bei diesen Versuchen erhaltene Ammoniumverbindung färbte sich sehr stark blau und zeigte Neigung zum Verharzen.

Diesen Versuchen sind dann noch eine Reihe anderer angeschlossen, welche das Verhalten der höheren Homologen des Methylalkohols salzsaurem Anilin gegenüber unter Druck prüfen sollten, von denen wir nur anführen wollen, dass Aethylalkohol sich genau so wie Methylalkohol verhielt und beispielsweise ein Gemisch von 4.8 ccm Aethylalkohol und 30 ccm Methylalkohol dieselbe Ausbeute 42.1 ccm wie reiner Methylalkohol lieferte. Während die Versuche mit Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Amylalkohol daran scheiterten, dass ein beträchtlicher Theil derselben durch Abspaltung von Wasser in Olefine umgewandelt wurde wie dies wohl vorauszusehen war. Im Ganzen ergibt sich aus unseren Versuchen die den Praktikern schon längst bekannte Thatsache, dass das Aceton in dem Methylalkohol der am meisten störende Bestandtheil bei der Methylierung ist; denn nicht allein, dass die Ausbeute an flüchtigen Basen ganz erheblich zurückgeht in dem Maasse als der Acetongehalt des in Anwendung genommenen Methylalkohols wächst, und dass dieser Verlust keineswegs durch eine Mehrausbeute an Ammoniumverbindung seine Deckung findet, wie dies bei den Versuchen 7—9 nachgewiesen ist, nein auch die resultirende Base selbst zeigt Eigenschaften, welche sie bei der weiteren Verarbeitung auf Violett unbrauchbar machen. Wir haben, wie gesagt, alle die aus vorstehend beschriebenen Versuchen erhaltenen Basen nach dem bekannten Verfahren mit Kupferchlorid oxydirt und vermochten gewöhnlich schon aus der Farbennüance des erhaltenen Violetts den Reinheitsgrad der in Anwendung gekommenen Alkohole zu erkennen. Die Oxydation einer bei 220—230° übergehenden, aus reinem Aceton erhaltenen Base gab gar kein Violett, sondern eine grüschwarze Oxydationsmasse, welche sich nur wenig mit gleicher Farbe in saurem Wasser auflöste, so dass also offenbar dem Anilinschwarz nahestehende Substanzen gebildet waren. Es giebt nun das Aceton ausser den flüchtigen Basen, deren eine, welche zu der eben erwähnten Oxydation benutzt worden war, wir nach den aus Quecksilber- und Platinverbindungen erhaltenen Zahlen mit der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5$ in Einklang zu bringen vermochten, deren Entstehung also der Einwirkung von 1 Molekül Aceton auf 1 Molekül Anilin unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser zuzuschreiben wäre, jedenfalls noch eine ganze Reihe fester Basen, deren Zusammensetzung den von Heintz beschriebenen Acetonaminbasen an die Seite zu setzen sein wird. Dies ist auch der Grund, weshalb in den Versuchen 14—17 ein so erhebliches Minus an der Ammoniumverbindung gefunden wurde, da die festen Basen bei dem kohlen-sauren Baryt verblieben. Wenn man nun bedenkt, dass 1 Molekül Aceton mindestens 1 Molekül Anilin fixirt, so wird man verstehen, wie schädlich die Verwendung von unreinem Methylalkohol ist und wie berechtigt die

Anilinfarbenfabriken sind, an die Reinheit dieser heute für Farbzwecke ganz unentbehrlichen Substanz immer strengere Anforderungen zu stellen.

Berlin, den 10. Mai 1880.

263. Victor Meyer: Mittheilung über das Jod.

(Eingegangen am 14. Mai 1880.)

Indem ich mir vorbehalte, die Kritik meiner Versuche über das Jod, welche die HH. Crafts und Fr. Meier in ihrer höchst interessanten Arbeit „über die Dampfdichte des Jods“ gegeben haben, in der nächsten Nummer dieser Berichte eingehend zu besprechen, erlaube ich mir schon heute, die folgende Beobachtung kurz mitzutheilen:

Durch eine Modifikation des Erhitzungsverfahrens ist es mir gelungen, das mir bisher für Dampfdichtebestimmungen erreichbare Temperaturmaximum um ein Erhebliches zu überschreiten. Bei dem mir jetzt für die Erwärmung der Gefässe zugänglichen Hitzegrade hat nun das Jod nicht mehr die Dampfdichte $\frac{2}{3}J_2$, sondern dieselbe stimmt sehr nahe mit dem für J_1 berechneten Werthe überein. Dass Erhitzungsart und Versuchsverfahren scharfe Resultate zu geben geeignet sind, wurde zunächst durch eine, genau unter den Bedingungen der weiter unten folgenden Versuche, ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte des Quecksilbers constatirt, welche ergab:

S = 0.0861	t = 15.3	B = 716.9	V = 10.8.
	Gefunden	Berechnet für Hg ₁	
	7.03	6.91.	

Die mit Jod ausgeführten Bestimmungen lieferten folgende Ergebnisse:

I. S = 0.0642	t = 16°	B = 718.2	V = 12.5
II. S = 0.0639	t = 15°	B = 717.0	V = 12.35
III. S = 0,0600	t = 21°	B = 722.5	V = 11.8.
	Gefunden		
	I. II. III.		
	4.53 4.55 4.57.		

Die berechneten Werthe sind für

{	J ₂ = 8.79
{	$\frac{2}{3}J_2$ = 5.83.
{	J ₁ = 4.39

Durch Dampfdichtebestimmungen bei noch weiter gesteigerter Temperatur wird sich nun die Frage prüfen lassen, ob, wie die Ansicht des Hrn. Crafts es verlangt, mit dem Werth J_1 (4.39) das überhaupt mögliche Dichteminimum erreicht ist, oder ob, wie die von