

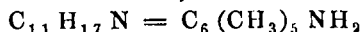
bleibt nun noch zu entscheiden, ob das Methylene in der letzteren in gleicher Weise in beide Naphtaline eingetreten ist, die Grabowski'sche Verbindung als  $\alpha$ -Derivat zu bezeichnen ist, oder ob es dem dritten Isomeren, dem  $\alpha$ -,  $\beta$ -Dinaphtylmethan entspricht. Die Reduktion des  $\alpha$ -Dinaphtylketons und des  $\alpha\beta$ -Dinaphtylketons, mit der ich eben beschäftigt bin, wird diese Frage entscheiden. Ich beabsichtige die drei isomeren Dinaphtylmethane genauer zu studiren.

Genf, Universitätslaboratorium.

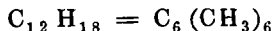
#### 428. A. W. Hofmann: Ueber sechsfach methylyirtes Benzol.

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

Am Schlusse einer vor einigen Jahren veröffentlichten Notiz über die Umwandlung des Anilins in Toluidin<sup>1)</sup>, welche durch die Einwirkung einer sehr hohen Temperatur auf chlorwasserstoffsäures Methylanilin sich vollzieht, wurde auch der Nebenproducte gedacht, welche in dieser Reaction, zumal aber bei der Einwirkung auf das trimethylyirte Phenylammoniumjodid entstehen. Neben einer prachtvoll krytallisirten Base, welche die Analyse als fünffach methylyirtes Anilin



zu erkennen gab, entstanden stets Kohlenwasserstoffe, unter denen zumal einer meine Aufmerksamkeit auf sich zog, insofern einige Verbrennungen desselben zu der einfachen Formel



führten. Ich bemerkte indessen, dass diese Analysen noch weiterer Bestätigung bedürften.

Eine Verkettung glücklicher Umstände hat mich während der letzten Monate in den Stand gesetzt, diese Untersuchung wieder aufzunehmen. Die Industrie lässt heute die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung nicht lange unbenutzt. So ist denn auch die gemeinschaftlich von Dr. Martius und mir<sup>2)</sup> aufgefundene Methode der Methylyirung der Phenylgruppe im Anilin bereits seit längerer Zeit Gegenstand der industriellen Verwerthung geworden. Eine Reihe prachtvoller Farbstoffe, welche von den HH. Meister, Lucius und Brüning unter dem Namen Ponceau schon seit einiger Zeit in den Handel gebracht werden, entstehen durch Association von Naphtoldisulfosäuren mit Cumidin, und dieses Cumidin wird einfach durch Behandlung von Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol bei hoher Temperatur unter Druck in emaillirten Autoclaven dargestellt.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte V, 721.

<sup>2)</sup> Hofmann und Martius, diese Berichte IV, 742.

Durch die Güte des Hrn. Dr. Martius ist es mir möglich geworden, die Producte dieses im grossen Maassstabe ausgeführten Processes des Näheren untersuchen zu können.

Wird salzsaures Xylidin mit Methylalkohol längere Zeit auf eine Temperatur von 250—300° erhitzt, so ist das Hauptproduct der Reaction das salzsaure Salz eines Cumidins vom Siedepunkt 225° bis 226°, welches alle Eigenschaften des durch directe Methylierung aus dem Anilin gewonnenen zeigt. Allein die Reaction bleibt bei der Bildung von Cumidin nicht stehen, es bilden sich höher methylierte Basen, zumal vierfach methylierte, und es entsteht selbst, obwohl in kleiner Menge, das schön krystallisirte, fünffach methylierte Anilin, dem ich, wie bereits oben bemerkt wurde, auch bei meinen Versuchen im kleinen Maassstabe begegnet war<sup>1)</sup>. Ich hoffe, demnächst im Stande zu sein, über die Basen von höherem Siedepunkt der Gesellschaft weitere Mittheilung machen zu können.

Gleichzeitig mit den Basen treten aber in diesem Process stets auch in erheblicher Menge Kohlenwasserstoffe auf, wie sie bei den früher beschriebenen, in Glasröhren angestellten Versuchen beobachtet wurden. Behufs Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe hat Hr. Dr. Schad die Güte gehabt, eine Charge von 30 kg salzsaurem Xylidin, welches in den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Rummelsburg mit Methylalkohol im Autoclaven digerirt worden war, mit Wasserdampf behandeln zu lassen. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene, auf Wasser schwimmende Oel löste sich nur noch theilweise in Salzsäure auf. Auf diese Weise konnten Basen und Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit getrennt werden.

Die aus der Salzsäurelösung ausgeschiedenen Basen siedeten zwischen 220 und 250°, sie sind für den Augenblick nicht näher untersucht worden; dagegen sind mit den auf der salzsauren Lösung schwimmenden Kohlenwasserstoffen einige Versuche angestellt worden.

Durch einen Scheidetrichter von der Salzlösung getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen, gingen dieselben zwischen 120° und 230° über. Die zuletzt übergehenden Fractionen erstarrten zu einer krystallinischen Masse, welche, nachdem man alles Flüssige mit Sorgfalt abgesaugt und abgepresst hatte, mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise gewann man schliesslich eine schöne, in abgeplatteten, streifigen Prismen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 163°, welcher sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Die Substanz siedete constant bei 253°. Die so gewonnene Verbindung stimmte in jeder Beziehung mit der in meinen früheren Versuchen erhaltenen, von der ich noch eine Probe besass, überein. Auch von letzterer

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte V, 721.

wurde der Schmelzpunkt wiederholt genommen und bei  $163^{\circ}$  gefunden, wie hier besonders betont zu werden verdient, da der Schmelzpunkt in der citirten Abhandlung, offenbar durch einen Schreibfebler, irrtümlich zu  $136^{\circ}$  angegeben ist.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten, welche ich mit den früher gefundenen, sowie mit den theoretischen Werthen für Hexmethylbenzol zusammenstelle.

	Theorie		Alte Analyse	Neue Analysen	
C <sub>12</sub>	144	88.88	88.38	88.88	88.56
H <sub>18</sub>	18	11.12	11.15	11.56	11.25
	162	100.00			

Da das dem Hexmethylbenzol benachbarte Homologon, das Pentamethylbenzol, in seiner Zusammensetzung von dem ersteren nur wenig abweicht — es enthält 89.18 Kohlenstoff und 10.82 Wasserstoff —, so war eine weitere Controlle durch Bestimmung der Dampfdichte geboten.

Die Bestimmung im Anilindampf lieferte 80.5 (5.58); die Theorie verlangt  $\frac{162}{2} = 81$  (5.62). Die Dampfdichte des pentamethylirten Benzols ist  $\frac{148}{2} = 74$ .

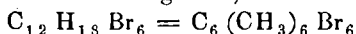
Was die Bildung der methylirten Benzole bei der Einwirkung des Methylalkohols auf salzsaures Anilin anlangt, so bedarf dieselbe noch weiterer Aufklärung. Vielleicht erfolgt sie in der Art, dass sich ein Theil des Methylalkohols in Methylaldehyd verwandelt, wodurch Ammoniak und Benzol gebildet würden; Ammoniak und Methylamin lassen sich in der That nachweisen. Das entstandene Benzol würde dann *in condicione nascendi* von dem in dem Autoclaven bei hoher Temperatur jedenfalls existirenden Chlormethyl methylirt.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Umwandlung des Benzols oder wenigstens methylirter Benzolderivate mittelst Chlormethyl in Hexmethylbenzol den HH. Ador und Rilliet<sup>1)</sup> nach dem Friedelschen Verfahren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wirklich gelungen ist. Die Eigenschaften, welche die genannten Forscher dem hexmethylirten Benzol zuschreiben, weichen allerdings etwas von den oben angegebenen ab. Nach ihren Angaben schmilzt das Hexmethylbenzol gegen  $150^{\circ}$  und siedet bei  $260^{\circ}$ . Diese Abweichungen sind indessen nicht so gross, dass man annehmen müsste, wir hätten verschiedene Körper in den Händen gehabt.

Das hexmethylirte Benzol verdient nach verschiedener Richtung hin ein sorgfältiges Studium. Die Oxydationsproducte zumal dürften erhebliches Interesse bieten. Ich habe bisher nur wenige Versuche

<sup>1)</sup> Ador und Rilliet, diese Berichte XII, S. 329.

mit dem Körper angestellt. Oxydationsmittel wirken nur langsam ein, dagegen wird der Kohlenwasserstoff von Brom mit Leichtigkeit angegriffen. Ich hatte zunächst gehofft, ein Additionsproduct



zu erhalten, allein beim Zusammentreffen von Brom, sei es mit dem Kohlenwasserstoff selbst, sei es mit einer Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff, entwickeln sich alsbald Ströme von Bromwasserstoffsäure. Behufs Darstellung des Bromkörpers wurde der Kohlenwasserstoff in geschlossenem Rohre einige Stunden mit einem Ueberschuss von Brom auf 100° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Broms blieb die neue Verbindung als krystallinische Materie zurück, welche sich selbst in siedendem Alkohol fast unlöslich erwies. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol zeigte sie den Schmelzpunkt 227°, welcher sich auch durch erneute Behandlung mit Brom nicht mehr änderte. Die Analyse des Körpers weist unzweideutig auf ein Substitutionsproduct mit 6 Atomen Brom hin. Im Kohlenstoff- und Bromgehalt weichen Substitutions- und Additionsproduct nur wenig von einander ab; der Wasserstoff aber ist charakteristisch.

	$C_{12}H_{12}Br_3$	$C_{12}H_{18}Br_6$	Versuch		
Kohlenstoff	22.64	22.43	23.51	—	—
Wasserstoff	1.88	2.81	2.13	—	—
Brom	75.48	74.76	—	74.93	75.43
	100.00	100.00			

Dass die Kohlenstoffbestimmung einer so bromreichen Substanz etwas zu hoch ausgefallen ist, kann nicht befremden.

Es muss begreiflich für den Augenblick dahingestellt bleiben, in welcher Weise die Bromatome in den Methylgruppen vertheilt sind. Es könnte ein Bromatom in eine jede der sechs Methylgruppen eingetreten sein, oder aber es könnten zwei Methylgruppen vollständig bromirt worden sein. Hier ist noch Raum für mancherlei Untersuchungen.

Schliesslich sei es mir gestattet, Hrn. Dr. Walther Wolff für seine thatkräftige Hülfe bei Durchführung dieser Versuche meinen besten Dank zu sagen.

#### 429. A. W. Hofmann: Ueber Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff.

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

Gelegentlich meiner bereits vor vielen Jahren veröffentlichten Untersuchungen über die Phosphorbasen habe ich die tertiären Phosphine, zumal das Triäthylphosphin, als sehr empfindliche Reagentien