

schnell sich zu einer gelbraunen gallertartigen Masse zusammenballt, die an der Luft zu einer grünen Schmiere wird. Auch durch sofortige Behandlung der, aus der alkoholischen Lösung der Base mit Platinchlorid gefällten, Verbindung mit Aether war dieselbe nicht in einer fasslichen Form zu erhalten.

Das auf die gewöhnliche Weise aus dem salzsauren Salz mittelst salpetrigsaurem Kali dargestellte Nitrosamin ist ein gelbbraunes Oel, welches mit Wasserdämpfen unverändert übergetrieben werden kann, für sich aber bei gewöhnlichem Luftdruck nicht destillirbar ist, sondern sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung zersetzt. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure liefert es eine intensiv blaue Färbung.

Die Acetylverbindung $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{N}$, kann durch Einwirkung von

Eisessig auf die Base nicht erhalten werden, sondern entsteht erst, wenn dieselbe mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Sie siedet constant bei 254° C. (uncorrigirt) und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. In Wasser ist sie unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus dem letzteren Lösungsmittel in grossen, schön ausgebildeten sechseitigen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 56° C. (uncorrigirt).

Die aus der vom *p*-Bromanilin stammende Base dargestellte Acetylverbindung ergab bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
C	74.53	74.58 pCt.
H	8.73	8.47 »

Freiburg i./Br., April 1883.

187. Ad. Claus und A. Steinberg: Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf *m*-Brom-*p*-toluidin, Acet-*m*-brom-*p*-toluid und Dimethyl-*p*-Bromphenyl-amin in ätherischer Lösung.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. April.)

Gleichzeitig mit den in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuchen haben wir die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Jodmethyl und *m*-Brom-*p*-toluidin¹⁾ der Untersuchung

¹⁾ Dieses Bromtoluidin haben wir zu verschiedenen Malen nach der gewöhnlichen Methode durch Bromiren des Acet-*p*-toluids in grösseren Mengen dargestellt. Es sei beiläufig erwähnt, dass das Acet-*m*-brom-*p*-toluid beim

unterzogen, um die besprochene Reaktion als eine allgemein gültige zu belegen. — Die von uns gemachten Beobachtungen stimmen in jeder Beziehung mit dem oben für die Umsetzung des *p*-Bromanilins Gesagten vollständig überein. Schon in unserer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XV, 317) hatten wir hervorgehoben, dass trotz der gut stimmenden Analysen unsere neue Base von der Zusammensetzung des Xylidins nicht ganz rein war, sondern immer bei der Reaktion gleichzeitig entstandenes *p*-Toluidin enthalten habe: dieses letztere haben wir auch stets, selbst beim vorsichtigsten Arbeiten mit grossem Ueberschuss von Jodmethyl, wenn auch in verhältnissmässig untergeordneter Menge als Nebenprodukt erhalten, und bei den in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuchen haben wir auch das daneben gebildete *p*-Azotoluol im reinen Zustand isoliren können. — Bei richtig geleiteter Reaktion (genügende Verdünnung mit Aether, öfterer Zusatz von Jodmethyl während der Reaktion, genügend langes Erhitzen) ist das Hauptprodukt (bis zu 7 pCt. der theoretischen

Ausbeute) das secundäre Methyl-*p*-toluidin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$. Wenn

durch anhaltendes Kochen mit Eisessig, wobei die secundäre Base so gut wie gar nicht acetylirt wird, das *p*-Toluidin in Acet-*p*-toluid übergeführt ist, so siedet die davon gereinigte Base constant bei 207° bis 208° C. und liefert nach mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid eine in schönen, wasserhellen Tafeln krystallisirende Acetverbindung, die in ihrem Schmelzpunkt = 81° C., sowie in allen sonstigen Eigenschaften auf's genaueste mit den bekannten Angaben über das Acetmethyl-*p*-toluid übereinstimmt.

Wenn es nach diesen Untersuchungen, wie mir scheint, keinem Zweifel mehr unterliegen kann, dass die Unfähigkeit der amidirten Halogenverbindungen, auf dem Wege der Fittig'schen Reaktion die Aneinanderkittung von Kohlenstoffkernen zu gestatten, auf die Leichtigkeit, mit der die Amidwasserstoffatome in diese Reaktion eingreifen, zurückzuführen ist; so ist es klar, dass auch bei der Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf amidirte Halogenverbindungen, oder anders ausgedrückt, auf halogenisirte secundäre Basen ein analoger Vorgang zu erwarten war.

Mit der uns zunächst zur Hand befindlichen derartigen Verbindung, dem Acet-*m*-brom-*p*-toluid, haben wir diese Voraussicht in der That sofort bestätigen können: Allerdings eignet sich in diesem

langsamen Krystallisiren in deutlichen Rhomboëdern krystallisirt, und dass das *m*-Brom-*p*-toluidin zu aus grossen, farblosen Blättern bestehenden Aggregaten erstarrt, welche bei 26° C. (nicht bei 7° C.) schmelzen.

Fall, schon wegen der Schwerlöslichkeit der Acetverbindung in Aether, nicht die Anwendung dieses Lösungsmittels, aber leicht liess sich die Reaktion realisiren, als ein Gemisch von 1 Molekül des Acetbromtoluids mit 1 Molekül Jodmethyl und der genügenden Menge Natrium mit entwässertem Xylol im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 180° C. erhitzt wurde. Nachdem die breiartige Reaktionsmasse mit Aether ausgezogen und die vom Jod- und Bromnatrium getrennte ätherische Lösung vom Aether befreit war, krystallisirte aus der zurückgebliebenen Xylollösung beim Stehen im Vacuum eine Substanz aus, welche zunächst einen Schmelzpunkt von 79° C. zeigte, sich nach dem Umkrystallisiren als bromfrei ergab, bei 81° C. schmolz und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Acetmethyl-*p*-toluids besass. — Unzweifelhaft ist also auch hier die Reaktion in der Weise verlaufen, dass im Acet-*m*-brom-*p*-toluid an die Stelle des durch Natrium eliminirten Bromatoms der Imidwasserstoff, und an dessen Stelle der Methylrest des Jodmethyls getreten ist. — Natürlich beabsichtige ich, in der nächsten Zeit noch andere halogenisirte secundäre Basen, die grade keinen Säurerest als Componenten enthalten, in der gleichen Richtung zur Untersuchung zu bringen.

Endlich musste nun die Frage interessiren, wie verläuft die Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf halogenisirte tertiäre Basen? Da in diesen Verbindungen kein die Reaktion in anderem Sinne beeinflussender Amidwasserstoff mehr enthalten ist, so sollte man für sie den einfachen Verlauf, dass an die Stelle des Halogenatoms direkt der Alkylrest des Halogenalkyls eingeführt wird, diagnosticiren.

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir für einen ersten Versuch das im Ganzen leicht in grösserer Menge zu beschaffende tertiäre Dimethyl-*p*-Bromphenylamin verwendet. — Beim Erhitzen dieser Base mit überschüssigem Jodmethyl und Natrium in ziemlich verdünnter ätherischer Lösung auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erfolgt die Umsetzung in äusserst glatter Weise: Bis zum Schluss (es wurde 12 Stunden lang erhitzt) bleibt die Flüssigkeit nur hellgelb gefärbt und Jod- und Bromnatrium sind fast vollständig weiss ausgeschieden. Die auf die gewöhnliche Weise aus der Reaktionsmasse isolirte und gereinigte Base ist ein vollkommen bromfreies Oel, das von 205—210° C. siedet und in Geruch wie in sonstigen Eigenschaften mit dem Dimethyl-*p*-Toluidin (Sdp. 209° C.) vollkommen übereinstimmt. — Aus der alkoholischen Lösung unseres fast farblosen Oeles haben wir durch Versetzen mit schwach angesäuertem Platinchloridlösung auf nachherigen Zusatz von Aether ein schönes citronengelbes Platindoppelsalz in kleinen Krystallen erhalten,

das bei der Platinbestimmung 29.07 pCt. Platin finden liess, während die Formel: $(C_7H_7 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot N)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ 28.93 pCt. Platin erfordert.

Wenn nun auch wohl entschieden noch weitere analytische Belege nöthig erscheinen müssen, um die Identität dieses Produktes mit Dimethyl-*p*-Toluidin über jeden Zweifel zu erheben, so haben wir dennoch kein Bedenken getragen, einstweilen auch diese Beobachtungen zu veröffentlichen, zumal sich nach dem Verlauf der zuerst beschriebenen Reaktionen kaum ein anderes Ergebniss für den letzteren Versuch erwarten lässt. Wir wollen aber bei der Fortführung der Untersuchungen mit Dimethyl-*p*-Bromanilin auch noch andere Alkylverbindungen als Methyljodid zur Anwendung bringen.

Schliesslich mögen noch zwei Punkte kurz erwähnt werden, mit deren Untersuchung wir uns wenigstens zum Theil schon beschäftigt haben: Es betreffen diese die Fragen, was entsteht aus den halogenisirten, secundären und tertiären Basen, wie aus Methylbromanilin und Dimethylbromanilin unter dem Einfluss von Natrium allein, da in diesen Fällen die Reaktionen wohl kaum unter Bildung von Azoverbindungen in einfacher Weise verlaufen können? — Für das tertiäre Dimethyl-*p*-Bromanilin sind wir, wie erwähnt, der Beantwortung dieser Frage schon näher getreten: Beim Erhitzen desselben — es sei gleich ausdrücklich hervorgehoben in absolut reinem, wasserfreiem Zustand — mit Natrium und Aether tritt erst, wenn der Aether zum Sieden erhitzt ist, Umsetzung ein: Es färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelbraun und nach etwa 8stündigem Kochen ist, wie die Bestimmung des ausgeschiedenen Bromnatriums ergab, die Entbromung beendet. Bei Verarbeitung der ätherischen Lösungen erhält man nach dem Abziehen des Aethers einen braunen, dickflüssigen Rückstand, aus dem bei der Destillation mit Wasserdämpfen sowohl wie für sich direkt bedeutende Mengen von bei 191° C. siedenden Dimethylanilin erhalten werden, während ein stickstoffhaltiger, nicht destillirbarer, brauner, harzartiger Körper hinterbleibt, der in verdünnten Säuren leicht löslich ist und aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder gefällt wird. — Bei einem quantitativ (natürlich so weit das möglich ist) ausgeführten Versuch konnten wir aus 17½ g in die Reaktion eingeführten Dimethylbromanilins 7½ g reines Dimethylanilin isoliren; das entspricht, rund gerechnet, ¾ der zur Umsetzung gebrachten Menge der bromirten Base und, da jede andere Wasserstoffquelle bei der Reaktion ausgeschlossen ist, so muss, sollte man denken, von vier in Reaktion getretenen Molekülen Dimethylbromanilin eins den zur Bildung der 3 Moleküle Dimethylanilin nöthigen Wasserstoff abgegeben haben, und dabei muss aus diesem einen Molekül voraussichtlich das

braune, harzige Produkt entstanden sein. — Hoffentlich werden sich dem eingehenderen Studium dieser eigenthümlichen harzartigen Base nicht wirklich so grosse Schwierigkeiten entgegenstellen, wie es vor der Hand den Anschein hat.

Freiburg i/Br., April 1883.

188. B. Tollens: Ueber Rohformaldehyd und Oxymethylen.

(Eingegangen am 9. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen, über welche ich vor längerer Zeit vorläufig berichtete ¹⁾, habe ich fortgesetzt und möchte die bisher erhaltenen an einem anderen Orte ausführlich niederzulegenden Resultate hier kurz mittheilen.

Die Darstellung des Formaldehyds habe ich ungefähr so beibehalten, wie ich sie geschildert habe, nur habe ich in späterer Zeit zwischen das Rohr mit den Platinspiralen und den Kühler noch eine nicht gekühlte Vorlage eingeschaltet, in welcher sich stets nicht unbedeutende Mengen Flüssigkeit niederschlägt (im Durchschnitt 20—21 pCt. des angewandten Methylalkohols). Die Flüssigkeit dieser ersten Vorlage und jene der zweiten (früher einzigen) Vorlage habe ich in zahlreichen Fällen mit ammonalkalischer Silberlösung auf den Gehalt an Formaldehyd geprüft und meist 2—3 pCt. von dieser Substanz in dem Liquidum der ersten und 1—2 pCt. in jenem der zweiten Vorlage gefunden.

Da im Durchschnitt 75 pCt. des Methylalkohols an Destillat gewonnen werden, so wird die Ausbeute an Formaldehyd in den Destillaten $1\frac{1}{2}$ —2 pCt. des Methylalkohols entsprechen.

Wie von Hrn. Hofmann angegeben und auch von mir schon erwähnt ist, kann man den Gehalt des Rohformaldehyds durch Abdestilliren eines Theiles im Rückstande concentriren, indem nur wenig Formaldehyd in das Destillat geht; so erhielt ich, als ich von 200—250ccm Rohformaldehyd $\frac{4}{5}$ abdestillirte, Rückstände mit 6—11.7 pCt. Formaldehyd.

Die Gewinnung des reinen Formaldehyds oder vielmehr des Oxymethylens durch Verdunsten des Rohformaldehyds muss bei möglichst niedriger Temperatur und mit möglichst vorher concentrirter Flüssigkeit ausgeführt werden, indem sonst zu viel Formaldehyd hierbei verdunstet und auch unter diesen Umständen von dem im verdünnten Rohformaldehyd enthaltenen Oxymethylen kaum $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$, von dem in concentrirteren Flüssigkeiten vorhandenen dagegen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1629, 1635, 1828.