

habe, ergaben, lässt sich das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ in kürzester Zeit und nahezu quantitativ durch Natrium und Alkohol in die Base $C_{10}H_{19}N$ verwandeln.

Diese Base, der wir den Namen Camphylamin beilegen möchten, stellt in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit vor, die bei $194-196^{\circ}$ ohne Zersetzung destillirt. Lässt man sie an der Luft stehen, so erstarrt sie zu einer wachsartigen Masse, die, wie sich ergeben hat, eine Verbindung von Camphylamin mit Kohlensäure ist. Wir haben bereits eine Reihe von Salzen, die sich zumeist durch bedeutendes Krystallisationsvermögen auszeichnen, dargestellt und zugleich das Studium der Einwirkungsproducte, die durch Behandlung von Camphylamin mit Jodalkylen, Chloracetyl u. s. w., sowie mit salpetriger Säure gewonnen werden, in Angriff genommen.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

642. Ch. Wellington und B. Tollens¹⁾: Ueber einige Derivate des Formaldehydes.

(Eingegangen am 15. December.)

Die aus Aldehyden und verschiedenen stickstoffhaltigen Basen unter Wasserabspaltung entstehenden Derivate haben bis zur neuesten Zeit stets grosses Interesse²⁾ erregt, so dass es angezeigt schien, eine Arbeit, welche von dem Einen³⁾ von uns im Anschluss an das Studium des Formaldehydes begonnen war, fortzuführen.

Aus Anilin und Formaldehyd war von Tollens das Anhydro-Formaldehyd-Anilin, $C_6H_5 \cdots N \equiv CH_2$, (oder ein Vielfaches dieser Formel) hergestellt worden.

Seit jener Publikation sind von anderer Seite Mittheilungen über ähnliche Gegenstände erfolgt, so haben Butlerow⁴⁾ und Kolutoff⁵⁾

¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation von Dr. Ch. Wellington, Göttingen 1885.

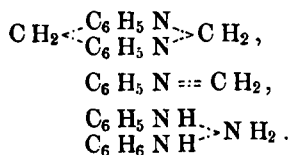
²⁾ Siehe die betr. Citate bes. der Arbeiten von H. Schiff und Anderen in der Dissertation S. 6—8.

³⁾ Diese Berichte XVII, 657.

⁴⁾ Briefl. Mitth. an B. T.

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. II, 43, 112 (1885). Diese Berichte XVIII, 611, Ref. Chemikerzeitung 1885, No. 98, 1773, das. nach Bull. de l'acad. imp. de St. Pétersb. 33, 232 (1885).

analoge Substanzen aus Formaldehyd und Aminbasen der Fettreihe, z. B. Aethylamin, hergestellt und ferner mit Anilin das von Tollens Anhydro-Formaldehyd-Anilin genannte Product mit gleichen Eigenschaften erhalten. Pratesi¹⁾ hat ähnliches berichtet, er giebt an, dass (wenigstens beim Arbeiten mit wässerigen Lösungen von Oxymethylen und eben solchen Lösungen von Anilin, wobei letzteres im Ueberschuss gehalten wird) drei Verbindungen entstehen:



Wir haben zur Herstellung der Formaldehydlösung stets den modificirten Hofmann'schen Apparat benutzt, wie er von dem einen von uns in diesen Berichten²⁾ kurz, ausführlich mit Abbildung in den landwirthschaftlichen Versuchsstationen³⁾, beschrieben worden ist, verwandt, und zwar sind wir, nachdem wir zeitweilig statt des Rohres mit Platinspiralen ein solches mit platinirtem Bimstein⁴⁾ benutzt hatten, wieder zu dem besser wirkenden Rohre mit Platinspiralen zurückgekehrt.

Wir haben entweder den Inhalt der ersten Flasche⁵⁾, welche dem Rohre, in welchem die Verbrennung des Methylalkoholdampfes mit Luft vor sich geht, zunächst liegt, und in welcher wegen der nur theilweisen Condensation der passirenden Dämpfe ein concentrirteres Product⁶⁾ sich findet, oder aber den Inhalt der auf den Kühler folgenden Flasche angewandt, nachdem derselbe durch Abdestilliren der Hälfte bis $\frac{2}{3}$ seines Volums von einem grossen Theile des beigemengten Methylalkohols befreit war.

¹⁾ Gazzeta chimica XIV, 1884, H. 7/8, 351. Diese Berichte XVIII, 71, Ref.

²⁾ Diese Berichte XV, 1629.

³⁾ Landw. Vers.-Stat. 29, 355.

⁴⁾ S. Kablukoff, diese Berichte XV, 1448.

⁵⁾ S. Abbildung l. c. Landw. Vers.-Stat.

⁶⁾ In den auf die beiden Condensationsflaschen folgenden Flaschen mit Wasser schlägt sich eine nicht unbedeutende Menge Methylalkohol nieder. Der hieraus abdestillirte, sowie der vom Rohformaldehyd abdestillirte Methylalkohol wurde stets zur weiteren Oxydation wieder benutzt, wobei sich gezeigt hat, dass man ihn vorher über Kalk rectificiren muss, indem der nicht auf diese Weise behandelte wieder gewonnene Methylalkohol zwar anfänglich lebhaftes Glühen der erwärmten Platinspirale veranlasst, aber bald nicht mehr wirkt, indem sich kohleartige Substanz auf dem Platin absetzt. Der über Kalk destillirte Methylalkohol von 0.79—0.80 spec. Gewicht wirkt dagegen recht gut.

Die Concentration des Rohformaldehydes war 1—4 pCt. CH_2O , sie wurde nach Legler's ¹⁾ Methode volumetrisch nach Zusatz von gemessenen Mengen Ammoniak und einigem Stehen in gelinder Wärme mittelst titrirter Schwefelsäure bestimmt, indem das verschwundene Ammoniak ein Maass für das gegenwärtig gewesene Formaldehyd ist.

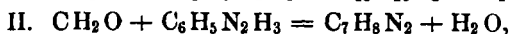
Wir haben fast durchgängig mit Ueberschuss von Formaldehyd gegenüber den organischen Basen gearbeitet, indem sich gezeigt hat, dass man auf diese Weise am leichtesten gut krystallisirte Stoffe erhält.

1. Anhydro-Formaldehyd-Phenylhydrazin.

Eine Reihe von Vorversuchen, über welche a. a. O. näher berichtet ist, zeigte uns, dass nicht nur Anilin, Toluidin u. s. w., sondern auch Phenylhydrazin mit Formaldehyd reagirt, aber auch, dass nur bei Zusatz von verhältnissmässig sehr wenig Phenylhydrazin zur Formaldehydlösung (sie enthielt 1.2 pCt. CH_2O) helle, gute Krystalle zu bekommen sind, und deshalb wurden zu 736 ccm des 1.2 procentigen Rohformaldehydes (welche also 8.83 g CH_2O enthielten) 1.54 g Kahlbaum'sches Phenylhydrazin getropft. Diese verschwanden beim Umrühren sofort, worauf sich die Lösung nach einiger Zeit trübte und Krystalle abschied. Letztere wurden nach 10 Stunden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Zu dem Filtrate wurden wieder 1.54 g Phenylhydrazin gegeben, das Product abfiltrirt u. s. w., dem Filtrate von neuem 1.54 g Phenylhydrazin zugesetzt und so fortgefahren, bis sich keine erhebliche Menge mehr abschied.

Die erste Fällung war fast weiss, die nächsten sieben wurden allmählich gelber, No. 9 und 10 waren erst klebrig, wurden aber beim Stehen noch gut krystallinisch, No. 11 blieb undeutlich krystallinisch, No. 12 blieb roth und teigig und war recht unbedeutend.

Es sind also $12 \times 1.54 = 18.48$ g Phenylhydrazin auf 8.83 g Formaldehyd verbraucht worden, und dies lässt schon auf die Zusammensetzung des Productes schliessen, denn von den von vornherein zu vermuthenden Gleichungen:



entspricht nur die dritte annähernd dem oben genannten Verhältniss der Materialien (18.48 : 8.83), indem auf 8.83 g CH_2O nach I 57.70 g, nach II 28.85 g, nach III 19.23 g Phenylhydrazin verlangt werden.

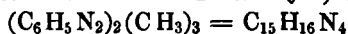
¹⁾ Diese Berichte XVI, 1333.

Von No. 1, 2 und 5 wurden Proben zur Analyse genommen, der Rest, sowie die Portionen 3, 4, 6, 7, 8 wurden zusammen aus einem Gemenge von Alkohol und Toluol mehrfach umkrystallisirt, wobei sich zuweilen schöne rhombische Täfelchen zeigten, deren Winkel gemessen wurden, jedoch von recht wechselnder Grösse waren (s. l. c. S. 14). Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 177°, nach zweimaligem bei 183—184°, und ebenso nach dreimaligen Krystallisiren.

Die Analysen der Rohproducte 1, 3 und 5, sowie des 3 Mal umkrystallisirten Productes gaben folgende Zahlen¹⁾.

	Rohproducte				Umkrystallisirt		
	I.		III.		V.	I.	II.
C	72.28	—	71.60	—	71.18	70.89	— pCt.
H	6.64	—	6.42	—	6.10	6.36	— »
N	—	22.22	—	21.91	—	—	22.01 »

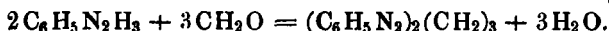
Diese Zahlen stimmen mit der Formel (III) (s. o.)



überein, und zwar besser als mit den vornherein ebenfalls denkbaren Formeln I und II, wie die folgende Uebersicht der von den Formeln verlangten Zahlen erweist:

	I.	II.	III.
C	68.42	70.00	71.43 pCt.
H	7.02	6.67	6.35 »
N	24.56	23.33	22.22 »
	100.00	100.00	100.00 pCt.

Folglich zeigt auch die Analyse, dass aus Formaldehyd und Phenylhydrazin unter den von uns angewandten Umständen, d. h. bei Gegenwart von überschüssigem CH_2O , die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{CH}_2)_3$ entsteht. Diese Verbindung ist dem Hexamethylenamin völlig analog, denn wie in jenem der Wasserstoff des Ammoniaks werden hier alle drei mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome des Phenylhydrazins vom Sauerstoff des Formaldehyds gebunden und entfernt, so dass zwei Moleküle der Base und drei Moleküle Formaldehyd unter Bildung von drei Molekülen Wasser sich verbinden nach der Gleichung:



Ob auch hier, wie beim Hexamethylenamin, die Formel verdoppelt, also zu $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_4(\text{CH}_2)_6$ erhöht werden muss, konnten wir nicht entscheiden, denn leider gelang es nicht, ein Platinsalz von Ver-

¹⁾ Die einzelnen Daten fast sämtlicher Analysen dieser Abhandlung finden sich in Wellington's Dissertation.

trauen erweckendem Aeussern zu erhalten, da mit Platinchlorid allein keine Reaction eintrat und bei Salzsäurezusatz Zersetzung stattfand.

Die Entstehung von weichen oder flüssigen Derivaten, wenn man viel Phenylhydrazin auf einmal zum Formaldehyde setzt, deutet darauf hin, dass Derivate, wie sie etwa durch die obigen Formeln I und II angedeutet werden, oder auch Verbindungen des von uns beschriebenen Körpers mit Phenylhydrazin existiren mögen.

Man kann, da zu der Bildung des obigen krystallisirten Derivates wie beim Ammoniak selbst aller am Stickstoff befindliche Wasserstoff des Phenylhydrazins zur Bildung der Anhydroformaldehydbase verbraucht worden ist, schliessen, dass bei Gegenwart eines Ueberschusses von Formaldehyd (d. h. der Bedingungen, unter welchen wir gearbeitet haben) auch bei anderen wirklichen Basen aller Aminwasserstoff verbraucht werden wird, wie wir es in der That constatirt haben (s. u.) und wie Schiff es früher betont hat¹⁾.

2. Anhydro-Formaldehyd-*p*-Toluidin.

Wie wohl zu erwarten war und wie Hölzer²⁾ schon gefunden hatte, vollzieht sich die Reaction zwischen den genannten Körpern recht leicht.

Zu Rohformaldehyd von 3.5 pCt. Gehalt an CH₂O wurde *p*-Toluidin in folgenden Verhältnissen gemischt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Formaldehyd-Lösung	25	25	25	50	50	150 ccm
<i>p</i> -Toluidin	1.5	2.5	3.5	5	5	15 g
Ausbeute	1.37	1.9	4.2	—	5	19.0
Auf 100 ccm Formaldehyd- enthaltend 3.5 g CH ₂ O angewandt <i>p</i> -Toluidin . .	6	10	14	10	10	10
Erhaltenes Product	6.3	7.7	16.9	—	10	12.4

¹⁾ S. u. a. H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 195, 159; s. übrigens die folgende Anmerkung.

²⁾ Diese Berichte XVII, 659. Die von Hölzer früher hergestellte Verbindung aus Formaldehyd und Harnstoff, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, scheint nach zahlreichen Analysen Hölzer's die Formel CH₂N₂O . CH₂ zu besitzen, doch waren die Zahlen nicht völlig genau. Dr. Hölzer wird s. Z. näher berichten.

In den ersten drei Fällen wurde das feste Toluidin in die Formaldehyd-Lösung eingetragen, worauf Oeltropfen entstanden, welche durch Zusatz von Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure und Erwärmung gelöst wurden. Nachher schieden sich klebrige Klumpen aus, welche sich allmählich in Krystalle umwandelten. In No. IV wurde das Toluidin in 20 ccm Alkohol, in No. V in 100 ccm und in VI in 300 ccm Alkohol gelöst in das Formaldehyd eingetragen.

Erst nach einigen Stunden entstand Trübung in den Mischungen IV und V, diese wurde bei V durch Wasserzusatz, wie es scheint, ohne besonderen Vortheil, beschleunigt. Jedesmal wurde der aus schönen, langen Nadeln bestehende Krystallbrei abfiltrirt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure gebracht, bei No. VI war das aus der alkoholarmen Flüssigkeit ausgefallene Gemenge von Oel und Krystallen auch nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure nicht homogen geworden. Durch Verdünnung des Filtrates konnte noch mehr krystallisirtes Product gewonnen werden, bei No. VI waren jetzt die Krystalle die schönsten und reinsten, No. III gab aber die grösste Ausbeute, und dies lässt schon auf die Bildung und Zusammensetzung des Productes schliessen, denn das Verhältniss 3.5 g CH_2O : 14 g $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ entspricht nahezu gleichen Molekülen der beiden Ausgangsproducte (3.9 : 14).

In Alkohol waren die Krystalle schwer, leicht dagegen in der Kälte in Aether, Toluol oder Benzol löslich, doch blieb ein unbedeutender weisser, pulveriger Rückstand; wurde die Lösung in Benzol oder Toluol abfiltrirt und verdunstet, so krystallisirte sie wieder, bei erneuter Lösung dieser Krystalle blieb jedoch wieder etwas des pulvrigen Rückstandes und selbst nach vier- bis fünfmaligem Verdunsten und Wiederlösen der Krystalle blieb stets noch etwas des genannten, in Toluol schwer löslichen Körpers, so dass, obgleich jedes Mal nur recht wenig zurückblieb, zuletzt doch eine erhebliche Menge des schwer löslichen Antheiles gewonnen wurde. Zugleich verminderte sich der lösliche Theil, und die Krystalle verloren allmählich den Charakter von feinen Nadeln, indem sie mehr compact wurden.

Es sind also zwei verschiedene Derivate in dem Reactionsproduct von Formaldehyd und Paratoluidin enthalten, deren Trennung, wenigstens was den löslichen Antheil betrifft, recht schwer ist, oder aber es möchte der schwer lösliche Körper allmählich aus dem leichten löslichen entstehen¹⁾, welche letztere Annahme uns wahrscheinlicher als die erstere erscheint.

¹⁾ Ein Versuch, durch Erhitzen der leicht löslichen Krystalle mit Toluol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° oder 150° das schwer lösliche Product zu erhalten, gab ein negatives Resultat. Der Röhreninhalt hatte sich gebräunt, und beim Verdunsten blieb gar nichts krystallinisches zurück.

Der in Toluol schwer lösliche Körper schmolz bei schnellem Erhitzen unter Gelbfärbung, bei langsamem Erhitzen im Schwefelsäurebade unter starker Zersetzung und Braunfärbung, wobei resp. 205°, 208°, 238° C. in verschiedenen Versuchen beobachtet wurden. Er löste sich auch in kochendem Toluol nur wenig und schied sich beim Erkalten flockig krystallinisch ab.

In Alkohol war er schwer löslich; leichter, wenn auch unter Braunfärbung, löste er sich auf Zusatz von etwas Salzsäure; mit verdünnter Schwefelsäure verbreitete er beim Erhitzen sehr starken Formaldehydgeruch. Zugleich trat starke Färbung auf.

Der in Toluol leicht lösliche Antheil schmolz bei ca. 122° völlig, doch wurde die Flüssigkeit nicht klar. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, verbreitete er ebenfalls starken Formaldehydgeruch. Das ursprüngliche Product schmolz bei 125—136° C.

	Berechnet für		Gefunden						
	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \leftarrow CH_3 \\ \leftarrow NCH_2 \end{smallmatrix}$	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \leftarrow CH_2 \\ \leftarrow NH \\ \leftarrow NH \\ \leftarrow CH_3 \end{smallmatrix} \rightarrow C H_2$	I ab	II ab	III ab	V ab	V c	VI a	VI b c
C	80.67	79.65	80.64	80.81	81.62	80.88	—	80.55	80.65
H	7.56	7.96	7.78	8.06	8.08	7.57	—	8.05	7.69
N	11.77	12.39	11.67	11.58	13.88	13.88	13.12	—	12.02
	100.00	100.00							

Es ergibt sich also, obgleich, wie oben angegeben, das Product ein aus der schwer löslichen und der leicht löslichen Verbindung gemengtes gewesen ist, aus den Analysen I, II und III die Formel C_8H_9N oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \leftarrow CH_3 \\ \leftarrow N \equiv C H_2 \end{smallmatrix}$ (oder ein vielfaches derselben), welche analog der von Tollens für das Formaldehydanilin aufgestellten und von Pratesi sowie von Kolutoff bestätigten ist, und welche die Verbindung als Anhydro-Formaldehyd-Toluidin betrachten lässt, bei III und V stimmten zwar Kohlenstoff und Wasserstoff für diese Formel, ist dagegen für Stickstoff ein Ueberschuss gefunden.

Das schwerlösliche Product, welches, wie oben erwähnt, beim Erwärmen mit Benzol oder Toluol und Alkohol zurückgeblieben und angesammelt war, wurde noch einige Male mit Benzol extrahirt, dann einige Monate über Schwefelsäure getrocknet, und vor den Analysen noch jedesmal eine halbe Stunde bei gegen 100° getrocknet.

	Berechnet für		Gefunden ¹⁾			
	$(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N H} \end{array})_2 \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C H}_2 \end{array}$		I.	II.	III.	IV.
C	79.65	80.67	81.15	80.54	80.91	—
H	7.96	7.56	7.62	7.65	7.61	—
N	12.39	11.77	—	—	—	11.43

Nach diesen Analysen, welche mit grösster Sorgfalt ausgeführt sind, besitzt das schwerlösliche Product dieselbe Zusammensetzung wie die früher beschriebenen leichtlöslichen Krystalle, und das Entstehen derselben erklärt sich sehr einfach durch allmählich eintretende Polymerisation, indem man diesem schwerlöslichen Körper jedenfalls ein höheres Molekulargewicht als dem leichter löslichen, also $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N})_n$ zuschreiben muss.

Um nähere Auskunft über die Formel des leichtlöslichen Antheiles des Anhydroformaldehydtoluidins zu erlangen, haben wir zahlreiche Proben Platinsalz hergestellt, doch waren die Resultate der Analysen dieser Salze nicht übereinstimmend, denn der Platingehalt schwankte je nach der Art der Bereitung zwischen 21.79 und 29.46 pCt., der Chlorgehalt zwischen 28.63 und 31.11 pCt.²⁾ Augenscheinlich zersetzt sich das Product unter dem Einfluss des Platinchlorides.

Salzsäure löste das Anhydroformaldehydtoluidin beim gelinden Erwärmen unter tiefer Rothfärbung auf, dabei wurde kein Formaldehydgeruch wahrgenommen. Die klare Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft, die Farbe durch Anfeuchten und Auspressen ziemlich entfernt, und das Product über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für salzsaures Toluidin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NHCl}$	Gefunden
Pt 24.42	24.70 pCt.

Salzsäure regenerirt also Toluidin.

Getrocknetes Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung der Substanz eingeleitet, bildete einen weissen, körnigen Niederschlag, welcher gepresst und getrocknet 26.75 pCt. Chlor enthält.

Da die Differenz der Zusammensetzung zwischen den beiden möglichen Derivaten $\text{C}_7\text{H}_7\text{NCH}_2$ und $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N})_2\text{CH}_2$ sehr gering, und

- 1) I. 0.3465 g gaben 1.031 g CO_2 und 0.2376 g H_2O .
 II. 0.3106 g » 0.9172 g CO_2 » 0.2138 g H_2O .
 III. 0.3116 g » 0.9244 g CO_2 » 0.2134 g H_2O .
 IV. 0.3409 g » 33.3 ccm N bei 11° C. und 747.5 mm Druck.

2) Nähere Angaben finden sich in Wellington's Dissertation, S. 22.

schwierig durch die Analyse nachzuweisen ist, so suchten wir auf andere Weise zu einem Urtheil darüber zu gelangen, ob auf je 1 Molekül Toluidin 1 Molekül Formaldehyd vorhanden ist, oder ob auf je 2 Moleküle Toluidin 1 Molekül CH_2O in Action tritt.

Wie oben angeführt worden, wird beim Erhitzen des Anhydroformaldehydtoluidins mit verdünnter Schwefelsäure ein sehr starker Formaldehydgeruch wahrgenommen, und so konnte man hoffen, dass der freiwerdende Formaldehyd sich quantitativ bestimmen lassen und sich so die in der angewandten Substanz enthaltene Zahl der CH_2 oder Methylengruppen ergeben würde.

Ein mit seitlichem Tubus versehener Kolben enthielt die gewogene Substanz und eine überschüssige Quantität Schwefelsäure von spec. Gewicht 1.06. Unter Wasserdampfeinleitung und Erhitzung mit Hülfe eines Oelbades bis auf 180 bis 190° wurde unter möglichster Beibehaltung des ursprünglichen Volums die Destillation so lange in Gang gehalten, bis das Destillat nicht mehr oder nur sehr wenig die Schiff-Caro-V. Meyer-Schmidt'sche Aldehyd-Fuchsinreaction zeigte. Das Destillat wurde nach der Legler'schen Methode geprüft.

	Angewandte Substanz	Erhaltenes	
		CH_2O	CH_2O
	1) 0.7996	0.0765	9.57 pCt.
	2) 1.0326	0.045	4.35 »
	3) 0.6220	0.063	10.12 »
	4) 0.5808	0.081	13.95 »
	5) 0.7002	0.0716	10.22 »
	Berechnet	Formaldehyd, CH_2O	
I.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NCH}_2 \end{array}$	25.21 pCt.	
II.	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	13.20 »	

Vorstehende Zahlen lassen sich nicht für die oben aus den Analysen gefolgerte Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$, sondern allenfalls für die aus zwei Molekülen Toluidin und einem Molekül Formaldehyd entstandene Formel II verwerthen.

Nun hat sich aber weiter gezeigt, dass bei dieser Operation des Abdestillirens des Formaldehyds mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure dasselbe nicht unzersetzt entweicht, sondern zum Theil sich unter Bildung von Methylalkohol und Ameisensäure zersetzt¹⁾. Um

¹⁾ S. Tischtschenko, Bull. de l'acad. imp. d. sc. de St. Pétersb. t. XIII, 1883, S. 11.

dieses zu constatiren, wurden zwei besondere Destillationen mit Schwefelsäure durchgeführt, in welchen anstatt des Toluidinproductes 100 ccm Rohformaldehyd angewandt wurden und in deren Destillationsproducten sich in der That Ameisensäure nachweisen liess.

Kohlenoxyd entstand nicht bei diesen Operationen.

Des Vergleichs halber behandelten wir ferner auf gleiche Weise das Hexamethylenamin.

	Angewandt		Erhalten	
	(CH ₂) ₆ N ₄	entspr. CH ₂ O	CH ₂ O	CH ₂ O
1) Lösung	0.3881		0.3046	78.50
2) 0.2457	0.3159		0.2502	79.20
3) 0.2626	0.3376		0.3303	97.86

Es ergibt sich also, dass aus Hexamethylenamin mit Schwefelsäure sich das Formaldehyd zuweilen ohne bedeutenden Verlust abdestilliren und wieder gewinnen lässt.

Aus dem Anhydroformaldehydtoluidin möchte dagegen die Ameisensäurebildung bedeutender sein, und es scheint dies eine wahrscheinlichere Erklärung der geringeren Ausbeute an Formaldehyd zu sein, als die Annahme, dass auf ein Molekül Anhydroformaldehydtoluidin nur ein halbes Molekül Formaldehyd vorhanden gewesen sei, zumal zuweilen auch für diese Formel zu wenig Formaldehyd gefunden worden ist. Es ist somit die Frage, ob ein oder zwei Moleküle Toluidin mit einem Molekül Formaldehyd in dem von uns erhaltenen Derivate enthalten gewesen sind, durch die zuletzt angeführten Versuche nicht gelöst worden, nach den früher angegebenen Analysen, nach den von Butlerow und Kolutoff erhaltenen Derivaten der Alkylbasen (Aethylamin etc.), sowie nach den Versuchen von Tollens, von Pratesi und uns mit Anilin, in welchen Reactionen fast stets gleiche Molekül Base und Formaldehyd zusammentreten, muss man jedoch annehmen, dass auch beim Toluidin dasselbe stattfindet, und demzufolge muss die Formel C₇H₇N = CH₂ (oder ein vielfaches) die richtige sein. Daneben können natürlich, falls man — wie wir es nicht gethan haben — mit überschüssigem Toluidin arbeitet, auch Verbindungen, wie sie nach Pratesi mit Anilin und Formaldehyd sich bilden, somit vielleicht auch (C₇H₇NH)₂CH₂ entstehen.

3. Anhydro-Formaldehyd-*o*-Toluidin.

Es wurde ein Orthotoluidin von Kahlbaum & Co. angewandt, von welchem 1 g, in Aether gelöst, mit Wasser und 5 ccm Chlorkalklösung von 1.055 specifischem Gewicht geschüttelt, in der wässrigen

Flüssigkeit keine violette, wohl aber eine rothbräunliche Färbung¹⁾ gab, während, als nun einige Tropfen Anilin und noch etwas Chlorkalklösung hinzugegeben wurden, die wässrige Lösung ausserordentlich viel intensiver violettbraun wurde, so dass sie ganz undurchsichtig erschien. Nach dieser Probe ist Anilin, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen vorhanden gewesen. Dieses Präparat wurde mit Rohformaldehyd, welches 1.2 pCt. CH₂O enthielt, in drei verschiedenen Verhältnissen gemischt.

	I.	II.	III.	IV.
Orthotoluidin	1.5	3.0	4.0	15
Formaldehyd-Lösung ccm	45	30	60	225
Verhältniss, <i>g</i> -Toluidin zu				
100 ccm CH ₂ O, Lösung	3.33	10	6.66	6.66
mit 1.2 g CH ₂ O				

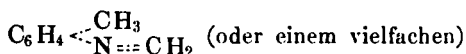
Jedesmal wurde die Mischung allmählig trüb und von emulsionsartiger Beschaffenheit und nach und nach setzten sich Oeltropfen auf den Gefässboden. Die Flüssigkeit wurde abgossen, die Oeltropfen durch mehrmaliges Zerrühren mit Wasser gewaschen und durch Auflösen in Aether gesammelt, durch zwei- oder dreimaliges Auflösen in Aether und Stehen über Schwefelsäure wurde das Oel frei von Wasser und durchsichtig erhalten. Es war beinahe farblos, wurde aber allmählig braun von sehr dicksyruartiger Consistenz. Die erhaltenen Mengen waren ziemlich gleichartig.

Das Präparat IV wurde analysirt:

0.3840 g gaben 41.5 ccm Stickstoff bei 14° C. und 743 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \\ NCH_2 \end{array} \right\rangle$	$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \\ NH \\ CH_3 \end{array} \right\rangle CH_2$	a	b
C	80.67	79.96	80.34 — pCt.
H	7.56	8.00	7.74 — x
N	11.77	12.04	— 12.29 x
	100.00	100.00	

Es stimmt das Resultat der Analyse also mit der Formel



überein, welche der beim Paratoluidin gefundenen entspricht.

¹⁾ S. Rosenstiehl, über Trennung des *o*-Toluidin vom *p*-Toluidin, Bulletin de la Société chimique de Paris n. sér. 17, S. 7. Beilstein und Kuhlberg, über Prüfung des *o*-Toluidins (damals Metatoluidin). Ann. Chem. Pharm. 156, 75 (1870).

4. Anhydro-Formaldehyd-Anilin.

Das von dem Einen von uns¹⁾ aus den genannten Körpern erhaltene, in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Product zeigte sich als aus C_7H_7N (oder einem vielfachen davon) bestehend und wurde von ihm Anhydro-Formaldehyd-Anilin genannt. Wir suchten noch einige Auskunft gebende Zahlen zu bekommen. Zu 500 ccm einer Rohformaldehydlösung — 1.838 g CH_2O pro 100 ccm enthaltend — wurden 25 g frisch rectificirten Anilins gegeben. Nachdem die homogene Mischung 1 — 2 Stunden gestanden, erschienen weisse Krystalle von öligen Klumpen durchsetzt, welche letztere durch Zerstoßen und Stehenlassen verschwanden, so dass eine gleichförmige Masse entstand. Die Masse abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst, bestand aus feinen, langen Nadeln. Beim Stehen über Schwefelsäure zeigte sich an den Wänden der die Substanz bedeckenden Glasglocke ein gelber Anflug, welcher während etwa vier Wochen immer zunahm.

Nach Verlauf dieser Zeit gab die Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
$C_6H_5N = CH_2$		$C_6H_5NH \cdot CH_2$ $C_6H_5NH \cdot CH_2$		
C	80.00	78.79	80.48	— pCt.
H	6.67	7.07	6.69	— „
N	13.33	14.14	—	13.56 „

Wenn auch etwas Kohlenstoff zu viel gefunden worden ist, so stimmt die Analyse doch genügend auf die Formel $C_6H_4N = CH_2$ (oder ein Vielfaches) und jedenfalls besser auf diese Formel, als auf die Formel $C_6H_5NH \cdot CH_2$, welche zwei Anilinreste und ein Methylen enthält.

Die Substanz war vor der Analyse bei 80° C. getrocknet worden, wobei sie wohl annähernd, aber nicht ganz zu constantem Gewicht gelangte, indem sich bei weiterem Trocknen stets wieder Gewichtsverlust einstellte²⁾.

Das Product zeigte im Capillarrohre bei 137—138° unvollständige Schmelzung, es erhielt sich also ganz so wie das früher beschriebene. Als wir in der Folge durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von

¹⁾ Diese Berichte XVII, 657.

²⁾ Eine andere Portion, welche im Winter über Schwefelsäure gestanden hatte, ohne dass die Schwefelsäure zuweilen erneuert worden war, gab, als sie ohne weiteres Trocknen analysirt wurde, Zahlen, welche auf ein Hydrat $C_6H_5NCH_2 + H_2O$ passten.

mit β -Naphthylamin nach einigen Minuten eine Trübung und später eine Ausscheidung von weissen Nadeln eintritt.

Bei der Anwendung von rohem flüssigen Xylidin (von Kahlbaum) fand eine Ausscheidung von Oel statt.

Thiosinamin, Alloxan, Allantoin und Acetamid wurden mit Formaldehyd sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohr behandelt, ohne dass eine Abscheidung beobachtet wurde.

643. Ch. Wellington und B. Tollens: II. Ueber die sauren Sulfate einiger aromatischer Amine.

(Eingegangen am 18. December.)

Merkwürdiger Weise ist trotz der grossen Literatur über Anilin und Toluidin kaum mehr als Negatives über saure Sulfate dieser Basen vorhanden. Zwar ist in der alten Abhandlung von Unverdorben¹⁾ von einem sauren, schwefelsauren Krystallin (Anilin) die Rede, dies ist jedoch ein durchsichtiger, gelber, beim Erkalten erstarrender Körper und wahrscheinlich Sulfanilsäure gewesen, in den Abhandlungen von Runge²⁾, von Hofmann, Muspratt und Hofmann, Zinin, sowie den neuen Abhandlungen von Beilstein und Kuhlberg, von Limpricht mit zahlreichen Mitarbeitern, von Hübner und Wallach, von Rosenstiehl ist dagegen über saure Sulfate nichts mitgeteilt, nur findet sich in der Abhandlung von Lorenz³⁾, dass ein saures, schwefelsaures Metatoluidin sich nicht darstellen liess, und in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie findet sich die Angabe, dass das saure, schwefelsaure Anilin bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

Im Laufe der vorstehenden Untersuchung sind wir zu den genannten sauren Sulfaten gelangt, und zwar bei Gelegenheit der Versuche, den Aldehydgehalt des Anhydro-Formaldehyd-Toluidins durch Destilliren des letzteren mit Schwefelsäure zu bestimmen.

1. Saures, schwefelsaures *p*-Toluidin.

Die gelbe Flüssigkeit, welche bei den oben beschriebenen Dampfdestillationen des Anhydroformaldehydtoluidins mit überschüssiger Schwefelsäure in dem Destillationsgefässe geblieben war, erstarrte

¹⁾ Pogg. Ann. 8, S. 392, 1826.

²⁾ Siehe die betreffenden Citate und Analysendaten in der Inaug.-Diss. von Ch. Wellington, S. 31.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, S. 184.