

II.

Wer sich bemüht, das weitausgedehnte Feld zu überschauen, auf dem Hofmann's Forscherthätigkeit sich abspielte, der wird ebenso sehr durch die Mannigfaltigkeit der Probleme wie durch die Sorgfalt ihrer Behandlung erstaunt und gefesselt sein. Die verschiedensten Zweige unserer Wissenschaft, die analytische, physikalische und technische Chemie, der chemische Elementar-Unterricht und die apparative Ausrüstung der Laboratorien haben reichen Nutzen davon gehabt, und in der organischen Chemie giebt es keinen noch so entlegenen Winkel, in dem nicht der befruchtende Einfluss seiner Arbeiten zu spüren wäre. Fundamentale theoretische Fragen wurden dadurch der Lösung zugeführt; zahlreiche allgemeine Methoden für den Ab- und Aufbau wichtiger Körperklassen sind daraus hervorgegangen, und nach vielen Hunderten zählt die Schaar der einzelnen Individuen, die er entdeckte. Dabei tragen alle diese Untersuchungen in solchem Maasse den Stempel der experimentellen Meisterschaft, dass man darauf mit vollstem Rechte die schönen Worte anwenden kann, welche Hofmann selbst den Arbeiten seines Freundes Gustav Magnus widmete: »Wie gross das Gebiet der Forschung, welches er beherrscht, wo immer wir ihm begegnen, erkennen wir ihn an derselben zähen Ausdauer, mit der er den Erscheinungen folgt, an derselben unermüdlichen Gründlichkeit, die er für ihre Beobachtung einsetzt, an derselben unbestechlichen Wahrheitsliebe, mit der er das Ergebniss seiner Beobachtungen beschreibt. Obwohl stets die Erkenntniss der Vorgänge in ihrem Zusammenhange anstrebend, verschmäht er dennoch die vereinzelte Thatsache nicht, die er am Wege findet, wie unbedeutend sie erscheine und wie wenig sie ihn vielleicht dem besonderen Ziele, das er erreichen will, näher bringt; er zweifelt nicht, dass der Augenblick naht, in welchem das gut Beobachtete für den Ausbau der Wissenschaft verwerthbar wird. Und ob es die Ermittlung eines Gesetzes oder die Feststellung der geringfügigen Thatsache gilt, stets bewundern wir die Sicherheit und die Eleganz der experimentalen Behandlung des Stoffes; in seiner versuchsgeübten Hand vervielfältigen sich die Erscheinungen, mehren sich die Mittel zu ihrer Beobachtung, vereinfachen sich die Apparate zu ihrer Erkenntniss. So kommt es denn auch, dass seinen Arbeiten stets ein lebhaftes Interesse beiwohnt,

selbst wenn die Lösung der Aufgabe, um die es sich handelt, nicht vollkommen gelungen wäre oder die Auffassungen, zu denen sie geführt hatten, unter dem Drucke späterer Entdeckungen verändert worden sind.«

Wie Freund Volhard in der vorangehenden Lebensskizze bereits hervorgehoben hat, war Hofmann das seltene Glück beschieden, nahezu ein halbes Jahrhundert ununterbrochen und bis zum Schluss mit kaum verminderter Arbeitskraft der experimentellen Forschung widmen zu können. Seine erste Abhandlung erschien 1843 und seine letzte, gemeinschaftlich mit F. Mahla ausgeführte Arbeit wurde im Juli 1892, wenige Monate nach seinem Tode, veröffentlicht. Bis zum Jahre 1858 findet man sie fast ausnahmslos in den Annalen der Chemie und Pharmacie, von 1868 an hatten unsere »Berichte« den Vorzug, damit geschmückt zu werden. In der Zwischenzeit sind sie in den Proceedings of the Royal Society, dem Journal of the Chemical Society, den Comptes rendus, den Annales de chimie et de physique, den Monatsberichten der Berliner Academie oder in den Annalen der Chemie erschienen. Nach der sorgfältigen Zusammenstellung, welche die HHrn. Nölting und Gerber im Moniteur Scientifique-Quesneville¹⁾ gegeben haben, beträgt die Zahl der Abhandlungen 277. Eine ebenso gründliche wie geschickte Analyse derselben findet sich in der Hofmann Memorial Lecture von H. Armstrong²⁾.

Obschon beide Berichte von mir benutzt worden sind, so habe ich mich doch bemüht, sowohl in der Anordnung des Stoffes, wie in der Abschätzung der Wirkung, die Hofmann's Arbeiten auf den Fortschritt der Wissenschaft ausübten, dem eigenen Urtheil zu folgen.

Die erste Abhandlung³⁾ aus dem Jahre 1843 führt den Titel: »Chemische Untersuchungen der organischen Basen im Steinkohlentheeröl.« Sie ist nicht allein durch die zahlreichen, beachtenswerthen, thatsächlichen Beobachtungen und die gewandte Form der Darstellung, welche man in allen späteren Schriften wiederfindet, ausgezeichnet, sondern sie verdient unser Interesse in besonders hohem Maasse, weil in ihr die meisten und bedeutendsten Untersuchungen Hofmann's wurzeln. Begegnet doch hier schon der junge Forscher einerseits dem Anilin, mit dessen Geschichte sein Name dauernd verknüpft ist, und andererseits der Industrie des Steinkohlentheers, auf deren Entwicklung er später so grossen Einfluss gewinnen sollte.

Anilin.

Wie so manche andere naturwissenschaftliche Untersuchung ist auch die erste Hofmann'sche Arbeit durch einen unbedeutenden äusseren Anlass entstanden. Er selbst berichtet darüber in den Er-

¹⁾ [4.] Band XI, 1897.

²⁾ Journ. chem. soc. 69, 637 [1896].

³⁾ Ann. d. Chem. 47, 37.

innerungen aus seinem Leben, welche in die Biographie von Griess eingeflochten sind, ungefähr das Folgende: Dr. Ernst Sell, der in den grossen Theerwerken Reichenbach's zu Blansko in Mähren reiche Erfahrungen gesammelt hatte, gründete in Offenbach am Main eine der ältesten deutschen Anlagen für Theerdestillation und sandte unmittelbar nach Eröffnung des Betriebes eine Flasche des von ihm dargestellten Theeröles an seinen Lehrer Liebig. Dieser übertrug die Untersuchung des Materials dem jungen Hofmann, welcher damals soeben seinen Eintritt in die organische Chemie durch Ausführung einiger Elementaranalysen inauguriert hatte.

Die erste Probe des Oeles reichte gerade aus, die von Runge signalisirten basischen Producte Kyanol und Leukol nachzuweisen. Um aber eine eingehendere Untersuchung derselben ausführen zu können, musste er von Neuem die Hülfe von Dr. Sell in Anspruch nehmen. Von der Erlaubniss, in dessen Werkstätten eine grössere Quantität des Theeröls auf die basischen Producte zu verarbeiten, machte der junge Forscher mit der Energie, welche sein ganzes Wesen erfüllte, umgehenden und ausgiebigen Gebrauch, und ein Aufenthalt von einer Woche in Offenbach genügte, um ihn mit einem wahren Schatz für damalige Zeit, d. h. mit 2 kg des im schweren Steinkohlentheeröl enthaltenen Basengemisches auszustatten.

Das Studium des Steinkohlentheers war zu jener Zeit noch in den ersten Anfängen begriffen. Zwar hatte Runge etwa 10 Jahre früher durch eine umfassende Reihe interessanter Untersuchungen in dem Oel des Steinkohlentheers nicht weniger als sechs verschiedene Körper entdeckt und mit den Namen Kyanol, Leukol, Pyrrol, Carbolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure belegt, von welchen die drei ersten basischer und die drei übrigen saurer Natur waren. Aber es fehlte die Kenntniss ihrer Zusammensetzung und ihrer Beziehungen zu einander. Nur die Carbolsäure war kurz vor der Hofmann'schen Arbeit von Laurent analysirt und mit dem Namen Phenylhydrat belegt worden. Hofmann beschränkte sich auf die Untersuchung des Kyanols und Leukols, welche als ausgesprochene Basen wegen ihrer Aehnlichkeit mit den pflanzlichen Alkaloïden das Interesse in besonders hohem Maasse in Anspruch nahmen. Zur ihrer Isolirung aus dem Theeröl wandte er, abweichend von Runge, die Extraction mit verdünnter Salzsäure an und vervollständigte diese Reinigungsmethode durch nachträgliches Lösen der wieder in Freiheit gesetzten Basen in Aether und abermalige Ausschüttelung dieser Flüssigkeit mit Säuren. Die wiederum isolirten Basen, deren Menge ungefähr 1 pCt. des Theeröles betrug, wurden dann nach dem Trocknen über geschmolzenem Kalihydrat der fractionirten Destillation unterworfen und dadurch, allerdings mit einiger Mühe, die vollständige Trennung in die beiden Hauptbestandtheile Kyanol und Leukol erreicht. Diese Behandlung basischer Oele ist heutzutage so allgemein üblich, dass sie fast als selbst-

verständlich gilt, und dass man leicht vergisst, welchen experimentellen Fortschritt die geschilderte Methode in der Behandlung derartiger Producte darstellt. Bei der Ausarbeitung derselben bediente sich Hofmann schon der empfindlichen, von Runge aufgefundenen Probe zur Erkennung des Kyanols, der Färbung mit Chlorkalklösung.

Ein zweites, noch rascher zum Ziele führendes Verfahren zur Reinigung des Kyanols fand Hofmann in der Darstellung des Oxalates, welches durch Krystallisation aus Alkohol leicht völlig rein erhalten wird. Mit Hülfe eines derartig gereinigten Präparates wurde dann auch die Zusammensetzung der Base endgültig festgestellt und durch die Formel $C_{12}H_{14}N_2$ oder nach heutiger Schreibweise C_6H_7N ausgedrückt. Das Resultat der Analyse führte Hofmann auf den Gedanken, dass das Kyanol identisch sei mit der Base, welche Fritzsche einige Jahre vorher¹⁾ aus der Anthranilsäure durch Destillation erhalten und als Anilin bezeichnet hatte. Auf die Aehnlichkeit derselben mit dem von Unverdorben 1826 bei der trockenen Destillation des Indigos erhaltenen Krystallin hatte schon Erdmann in einer Nachschrift zu der Mittheilung von Fritzsche aufmerksam gemacht, und desgleichen hatte Fritzsche selbst die Identität seines Anilins mit dem von N. N. Zinin aus Nitrobenzol dargestellten Benzidam durch die Analyse festgestellt. Hofmann unternahm deshalb eine genaue Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, der Salze und der Metamorphosen, welche das Kyanol unter dem Einfluss der Halogene, der Salpetersäure und des Kaliums erfährt, und da alle Erscheinungen mit den Beobachtungen übereinstimmten, welche Fritzsche und er selbst bei dem Anilin und Benzidam gemacht hatten, so konnte er das Ergebniss seiner Resultate in dem Satze zusammenfassen: »Ich glaube in dem Vorhergehenden den Beweis niedergelegt zu haben der Identität des Kyanols mit dem Benzidam und der Base, welche durch trockene Destillation des Indigos und der Anthranilsäure entsteht. Es ist gewiss nicht ohne Interesse, demselben Individuum auf so verschiedenem Wege, in so verschiedenen Revieren der Wissenschaft wieder zu begegnen. Es ist mit dieser Basis gegangen, wie mit vielen anderen organischen Körpern, die anfangs vereinzelt dastanden, bis man sie bei fortgesetztem Studium in den mannigfaltigsten Processen wieder auftauchen sah. Sicherlich wird das Kyanol im Laufe der Zeit in den Destillationsproducten noch vieler Körper aufgefunden werden.«

Diese letzten Worte klingen wie eine Ahnung von der centralen Stellung, welche später das Anilin als der Stammvater so vieler natürlicher und künstlicher Verbindungen erlangt hat.

Dass Hofmann sich auch der nahen Beziehungen bewusst war, welche zwischen dem Anilin und anderen aromatischen Substanzen,

¹⁾ Ann. d. Chem. 36, 84 [1840].

insbesondere dem Phenol, bestehen, zeigen die theoretischen Betrachtungen über die Zusammensetzung beider Körper. Ihre gleichzeitige Entstehung bei der Destillation der Steinkohle und noch mehr ihr gleichartiges Verhalten bei der Behandlung mit Salpetersäure und Chlor, wobei das Anilin nach seinen Beobachtungen ebenfalls Pikrinsäure bezw. Trichlorphenol oder Chloranil liefert, führen ihn auf die Idee, dass sie ähnlich constituirt seien. Wie leicht begreiflich, bringt er diese Analogie im Sinne der damals herrschenden Radicaltheorie zum Ausdruck und, indem er sich der Ansicht von Laurent anschliesst, dass die Carbonsäure das Hydrat der Sauerstoffverbindung eines organischen Radicals $C_{12}H_{10}$, des sogenannten Phens, sei, betrachtet er das Anilin als die Amidverbindung desselben, d. h. als die Combination der Radicale $C_{12}H_{10}$ und N_2H_4 oder nach heutiger Schreibweise C_6H_5 und NH_2 , woraus sich für die Verbindung der rationelle Name Phenamid ergebe. Allerdings missglückte ihm der Versuch, das Anilin aus der Carbonsäure und Ammoniak darzustellen, welcher seine Ansicht unterstützen sollte, und es vergingen noch 37 Jahre, bis diese Reaction in überzeugender Weise mit Hülfe von Chlorzinkammoniak von Merz und Weith¹⁾ ausgeführt werden konnte. Aber wie sehr Hofmann von der Richtigkeit seiner Anschauung, welche in der That mit der heutigen Formulirung des Anilins im Wesentlichen zusammenfällt, überzeugt ist, erkennt man aus der Bemerkung, welche er über die Wahl des Namens für die Base unmittelbar hinterher macht. Die von Runge gewählte Bezeichnung Kyanol erscheint ihm als eine sprachliche Missbildung unbrauchbar, und da auch Anilin und Benzidam nur specielle Beziehungen der Base zu gewissen Klassen von Verbindungen andeuten, so entscheidet er sich für den ältesten von Unverdorben gewählten Namen Krystallin, »bis es gelinge, den wissenschaftlichen Namen Phenamid durch das Experiment zu begründen.« Warum er selbst bald nachher diesen Vorschlag fallen liess und den Namen Anilin annahm, ist aus seinen Abhandlungen nicht ersichtlich, dürfte aber wohl bei einer ästhetisch so fein angelegten Natur auf Gründe des Wohlklanges zurückzuführen sein.

Der zweite Theil von Hofmann's Erstlingsarbeit ist dem Leukol gewidmet, dessen eingehende Untersuchung zu dem Schluss führt, »dass es einer ganz andern Reihe als das Kyanol angehöre«. Die Aehnlichkeit des Leukols mit dem von Gerhardt kurz zuvor aus Chinin und Cinchonin durch Einwirkung von Kalihydrat dargestellten Chinoilin, dessen Namen Berzelius in Chinolin abänderte, sowohl bezüglich des Geruches, wie auch der elementaren Zusammensetzung ist Hofmann nicht entgangen, er glaubte sich jedoch anfangs für die Verschiedenheit beider Producte mit Rücksicht auf ihr ungleiches Verhalten gegen Chromsäurelösung aussprechen zu müssen. Aber schon

¹⁾ Diese Ber. 13, 1298 [1880].

im darauffolgenden Jahre (1844) hat er auf Grund neuer Experimente, bei welchen ein sorgfältiger gereinigtes Leukol zur Anwendung kam, seine Ansicht geändert, wie eine kurze Notiz von Liebig¹⁾ beweist. Obwohl Hofmann seine Versuche niemals selbst beschrieben hat, so kommt ihm doch zweifellos das in der späteren Litteratur nicht immer gebührend anerkannte Verdienst zu, die Gleichheit von Runge's Leukol und Gerhard's Chinolin experimentell erkannt zu haben. Allerdings hat die von ihm ermittelte Formel $C_{18}H_{16}N$ oder nach heutiger Schreibweise C_9H_8N später eine kleine Korrektur erfahren, da sie ein Wasserstoffatom zuviel enthält, immerhin war er aber doch der Wahrheit näher, als verschiedene andere Experimentatoren, welche gleichzeitig mit ihm das Chinolin analytisch untersuchten. In späteren Jahren ist Hofmann auf das Chinolin noch einmal flüchtig zurückgekommen, um die Bildung seines krystallinischen Jodhydrats zu erwähnen und Betrachtungen über seine Beziehungen zum Chinin anzustellen. Seine Absicht, das Methylleukolin einer genauen Untersuchung zu unterziehen, »sei es auch nur, um bei dieser Gelegenheit die noch zweifelhafte Formel des Leukolins festzustellen«, scheint nicht zur Ausführung gekommen zu sein.

In ungleich höherem Maasse hat das Anilin dauernd seine Aufmerksamkeit gefesselt. Nachdem er beiläufig im Anschluss an die Versuche über das Verhalten des Leukols gegen Salzsäure und Kaliumchlorat die Bildung des Chloranils bei einer ganzen Reihe von phenolartigen oder dem Anilin verwandten Körpern, wie Carbonsäure, Chlorphenol, Nitrophenol, Pikrinsäure, Salicylsäure, Anthranilsäure unter den gleichen Bedingungen festgestellt hatte²⁾, überraschte er die chemische Welt durch die Entdeckung der einfachsten Halogenderivate des Anilins, deren Kenntniss für die damals im Mittelpunkt der theoretischen Discussion stehende Substitutionstheorie von grosser Bedeutung gewesen ist. Diese Versuche sind niedergelegt in der grossen Abhandlung, welche unter dem Titel: »Metamorphosen des Indigos. Erzeugung organischer Basen, welche Chlor und Brom enthalten« im Jahre 1845 ebenfalls in Liebig's Annalen³⁾ erschien, von der Société de Pharmacie de Paris mit einer goldenen Medaille anerkannt wurde und dem jungen Forscher alsbald eine angesehene Stellung unter den Chemikern verschaffte. Welch' hohen theoretischen Werth die Zeitgenossen derselben beigelegt haben, zeigt die Bemerkung, die Liebig in Form einer Fussnote zufügt; »Ich habe das Vergnügen gehabt, die grosse Sorgfalt und Genauigkeit anzuerkennen, welche der Verfasser auf die Ermittlung der von ihm beobachteten Erscheinungen verwendet hat. Er scheint mir durch diese Arbeit den definitiven Beweis geführt zu haben, dass der chemische Charakter einer

1) Ueber die Identität des Leukols und Chinolins, Ann. d. Chem. 53, 427 [1845].

2) Ann. d. Chem. 52, 54 [1844].

3) Ann. d. Chem. 53, 1 [1845].

Verbindung keineswegs, wie dies die elektrochemische Theorie voraussetzt, von der Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich von ihrer Lagerungsweise bedingt ist.«

Der von Berzelius begründeten, dualistischen Auffassung chemischer Verbindungen, welche mehrere Jahrzehnte lang die Wissenschaft beherrscht hatte, war in der Substitutionstheorie von Dumas ein Gegner erwachsen, welcher, anfangs heftig bekämpft und sogar verspottet, durch die sich stetig mehrenden Thatsachen an Ansehen gewann. Insbesondere hatte Laurent den Dumas'schen Betrachtungen eine schärfere Fassung gegeben und dadurch sowohl, wie durch eine Reihe ausgezeichnete Versuche wesentlich zu ihrer Verbreitung beigetragen. Unter dem Einfluss Laurent'scher Ideen befand sich offenbar auch Hofmann, als er die Versuche zur Gewinnung einfach gechlorter Anilinderivate begann. Denn er stellt an die Spitze seiner Abhandlung den 8 Jahre früher von Laurent ausgesprochenen Grundsatz: »Vielen organischen Verbindungen wird durch die Einwirkung des Chlors eine gewisse Anzahl von Wasserstoffäquivalenten in Form von Chlorwasserstoffsäure entzogen; an die Stelle des eliminirten Wasserstoffs tritt eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten in der Weise, dass der chemische Charakter und die Fundamenteigenschaften der ursprünglichen Verbindung nur unmerklich (*pas sensiblement*) geändert werden. Die Chlormoleküle füllen also den durch den Austritt des Wasserstoffs leer gewordenen Platz aus, sie spielen in der neuen Verbindung die Rolle, welche in der ursprünglichen den Wasserstoffmolekülen zugetheilt war.« Diese These war inzwischen durch eine Menge von neuen Thatsachen, wie die Entdeckung der Trichloressigsäure von Dumas, die Untersuchung von Regnault über die Einwirkung des Chlors auf Aethylen oder von Malagutti über die Chloride der zusammengesetzten Aether, ferner durch die Arbeiten von Laurent über die Naphtalin- und Phenyl-Reihe, sowie durch die Untersuchungen Erdmann's über den Indigo vielfach unterstützt worden. Aber alle Körper, in welchen bis dahin der Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden konnte, waren entweder indifferente Substanzen, oder Säuren bezw. Ester derselben. »Dagegen«, schreibt Hofmann, »ist mir keine organische Basis bekannt, in welcher der Wasserstoff in dem oben angegebenen Sinne durch Chlor ersetzt worden wäre, und doch dürfte es als ein Argument von besonderem Gewichte angesehen werden, wenn es gelang, dieses elektronegative Element in eine Verbindung von elektropositivem Charakter einzuführen, ohne dass sich hierdurch der chemische Charakter der Verbindung änderte«.

An Versuchen ähnlicher Art hatte es allerdings nicht gefehlt. Eine Reihe von natürlichen Alkaloiden war mit Chlor behandelt worden, sie hatten dabei aber entweder halogenhaltige, indifferente Körper, oder halogenfreie Zertrümmerungsproducte gegeben. Auch das Anilin selbst war schon der Gegenstand ähnlicher Versuche gewesen. Fritzsche

hatte daraus durch die Wirkung des Broms Bromaniloid (Tribromanilin) erhalten, welches keine basischen Eigenschaften mehr besass, und Hofmann selbst hatte aus dem Anilin durch die Wirkung von Chlor Laurent's Chlorophenissäure (Trichlorphenol) gewonnen. Es bedurfte mithin eines neuen Weges, um der einfachen Halogenderivate des Anilins habhaft zu werden, und es ist bezeichnend für die experimentelle Combinationsgabe Hofmann's, wie er dieses Ziel erreichte.

Dass der Indigo beim Schmelzen mit Alkali Anilin liefert, wie Unverdorben zuerst gefunden, war Hofmann von seiner ersten Arbeit her aus eigener Erfahrung bekannt. Andererseits gab der Farbstoff nach den gleichzeitigen Beobachtungen von Laurent und Erdmann bei der Einwirkung von Salpetersäure als erstes Oxydationsproduct Isatin, und von Letzterem waren auch Chlor- und Brom-Derivate dargestellt. Hofmann zeigte nun, dass das Isatin ähnlich dem Indigo durch Schmelzen mit Alkali in Anilin verwandelt wird, und damit war er auch im Besitz einer Methode, um aus den Halogenderivaten des Isatins die entsprechenden Anilinabkömmlinge darzustellen. Der Ausnutzung derselben verdanken wir die Kenntniss des Monochlor- und Dichlor-Anilins, sowie der beiden entsprechenden Bromverbindungen. Durch weitere Einwirkung des Chlors auf die beiden Ersteren wurde dann auch noch das Trichloranilin gefunden, von dem Hofmann in einer besonderen Notiz¹⁾ zeigen konnte, dass es identisch sei mit Erdmann's Chlorindatmid, aber eine ganz andere Zusammensetzung habe, als jener Chemiker annahm. In ganz ähnlicher Weise gelang es, aus dem Chloranilin durch die Wirkung von Brom ein Chlordibromanilin zu erzeugen. Während bis dahin nur ein einziges Halogenderivat des Anilins, die von Fritzsche dargestellte Tribromverbindung, existirte, steigt durch Hofmann's Untersuchung die Zahl dieser Körper mit einem Schlage auf ein halbes Dutzend, und ganz besonders interessant gestaltet sich nun der Vergleich ihrer Eigenschaften, besonders ihrer basischen Natur. Obschon die Versuche in unzweideutiger Weise darthun, dass das Halogen den Wasserstoff der Base ersetzen kann, so scheint doch aus ihnen auch hervorzugehen, »dass das Halogen seinen ursprünglichen, elektronegativen Charakter in den substituirten Körper mit hineinnimmt, und dass dieser Charakter sich der Verbindung selbst in dem Verhältniss mehr aufdrückt, als sich die Zahl der durch Halogen vertretenen Wasserstoffäquivalente vermehrt.« Denn die basische Natur des Anilins ist im Bromanilin schon etwas, im Dibromanilin schon sehr stark abgeschwächt, und in dem neutralen Tribromanilin endlich »haben sich die elektronegativen Eigenschaften der eingetretenen Bromäquivalente mit dem elektropositiven Charakter, welcher dem ursprünglichen System angehörte, in's Gleichgewicht gesetzt.« Eine treffendere Darstellung

¹⁾ Ann. d. Chem. 53, 57 [1845].

für die Beziehung zwischen dem Anilin und seinen Halogenderivaten wird man heute, fast 60 Jahre nach der Hofmann'schen Betrachtung, schwerlich geben können. Ist dieselbe auf der einen Seite eine höchst werthvolle Bestätigung der von Dumas und Laurent vertretenen Anschauungen, so zeigt sie doch andererseits ganz deutlich die Grenze für ihre Gültigkeit und bildet bis zum gewissen Grade eine Versöhnung der dualistischen und der unitarischen Betrachtungsweise. Denn es geht daraus hervor, dass nicht allein die Anordnung der Atome im Molekül, sondern auch der Charakter der einzelnen Atome, in diesem Falle der elektronegative Charakter des Halogens, auf die Natur des gesammten Moleküls von Einfluss ist.

Hofmann ist in erster Linie Experimentator gewesen und hat sich an den theoretischen Discussionen, an denen sein Zeitalter so reich war, verhältnissmässig wenig betheilig. Wo er aber, wie im vorliegenden Falle, als Interpret seiner Beobachtungen die Theorie berührt, kann man der Sicherheit und Klarheit seiner Auffassung die Bewunderung nicht versagen. Dass er trotzdem, ebenso wie sein Lehrer Liebig, zögerte, die dualistische Auffassung gänzlich aufzugeben und in das Lager der Substitutionschemiker überzugehen, ist weniger erstaunlich, als es auf den ersten Blick erscheinen könnte. Eine grosse Reihe anderer Thatsachen, zumal aus der Mineralchemie, erschien im Lichte der dualistischen Betrachtung einfacher, und Anschauungen, welche der Wissenschaft bereits grosse Dienste geleistet haben und allgemein eingebürgert sind, können nur nach heftigem und langdauerndem Kampfe durch neue Ideen verdrängt werden. Zudem waren Berzelius und seine Anhänger nicht verlegen um neue Hypothesen, durch welche sie auch die Resultate der Hofmann'schen Untersuchung mit der dualistischen Anschauung in Einklang zu bringen hofften. So wurden insbesondere die organischen Basen als gepaarte Ammoniakverbindungen betrachtet, und Berzelius meinte, es wäre gleichgültig, ob der Paarling $C_{12}H_4$ sei, wie im Anilin, oder $C_{12}H_3Cl$, wie im Chloranilin. Da er hiermit im Grunde genommen ein wesentliches Stück Substitutionslehre annahm, so konnte andererseits Hofmann der altgewohnten Auffassung der organischen Basen als Paarlingen des Ammoniaks treu bleiben, und wir dürfen uns deshalb nicht wundern, dieser Auffassung in mancher seiner späteren Abhandlungen wieder zu begegnen.

Als Assistent des Liebig'schen Laboratoriums hatte Hofmann Gelegenheit, mit Hilfe jüngerer Fachgenossen seine Versuche über das Anilin nach den verschiedensten Richtungen hin auszudehnen. So zeigte er in Gemeinschaft mit James Sheridan Muspratt¹⁾ die Entstehung des Anilins durch Glühen von Nitrotoluol mit Kalk. In unmittelbarem Zusammenhang damit steht die ebenfalls in Gemein-

¹⁾ Ann. d. Chem. 53, 221 [1845].

schaft mit Muspratt ausgeführte Arbeit: »Ueber das Toluidin, eine neue organische Base«. ¹⁾ Zur Gewinnung derselben bedienten sie sich des zuvor erwähnten Nitrotoluols, welches Deville aus dem von ihm durch Destillation des Tolubalsams erhaltenen Toluol dargestellt hatte, indem sie dasselbe der von Zinin aufgefundenen Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung unterwarfen. Das Rohproduct, welches sie dabei erhielten, war, wie wir jetzt wissen, im Wesentlichen ein Gemisch der Para- und Ortho-Verbindung. Dass sie nur die erstere Base isolirten, kann uns bei dem damaligen Stande der Wissenschaft und den geringen Mengen, mit denen der Versuch ausgeführt wurde, nicht überraschen; denn sie reinigten das Product durch die Krystallisation des Oxalats, welches bei der Paraverbindung sehr viel schwerer löslich ist.

Die grosse Bedeutung der Zinin'schen Reaction für den Aufbau organischer Basen war von Hofmann klar erkannt worden, und er zögerte nicht, das Verfahren durch eine glückliche Modification zu vereinfachen, wobei an Stelle von Schwefelammonium nascenter Wasserstoff in saurer Lösung verwandt wurde. Dieses Verfahren, welches später nicht allein im Laboratorium, sondern nach abermaliger Modification auch in der Grossindustrie Eingang gefunden hat, beschreibt Hofmann in der Notiz: »Ueber eine sichere Reaction auf Benzol.« Die von ihm geschilderte Probe, einige Tropfen des Kohlenwasserstoffs durch rauchende Salpetersäure zu nitriren, mit Wasser abzuschneiden, dann durch Zink und Säure in Anilin umzuwandeln und Letzteres durch die Chlorkalkreaction zu erkennen, wird in dieser Form bekanntlich noch jetzt zur Erkennung des Kohlenwasserstoffs angewandt.

Dass Hofmann selbst die neue Reaction für verschiedene Specialzwecke ausnützt, ist selbstverständlich. In Gemeinschaft mit Blyth erkennt er dadurch die Bildung des Benzols bei der Destillation der Zimmtsäure mit Kalkhydrat ²⁾, gemeinschaftlich mit Muspratt beweist er seine Entstehung aus Benzoësäuremethylester beim Glühen mit Kalk, und vor allen Dingen liefert er auf diese Art zuerst den sicheren Beweis für die Anwesenheit des Benzols im Steinkohlentheer. Die Beschreibung des Versuches, von dessen praktischen Consequenzen Hofmann gewiss keine Ahnung gehabt hat, verdient hier erwähnt zu werden: »Man findet vielfach in Abhandlungen und Lehrbüchern angegeben, dass das Steinkohlentheeröl Benzol enthalte, allein es ist mir keine Untersuchung bekannt geworden, welche sich direct mit dieser Frage beschäftigt hätte. Von meinen Untersuchungen über die organischen Basen her besass ich noch eine Quantität der leichten Kohlenwasserstoffe, welche bei der Rectification des rohen Destillationsproductes des Steinkohlentheers zuerst übergegangen waren. In diesem Oele musste das Benzol enthalten sein, wenn sich bei der Destillation der Steinkohle überhaupt welches bildet. Ich unterwarf diese Flüssig-

¹⁾ Ann. d. Chem. 54, 1—29 [1845].

²⁾ Ann. d. Chem. 53, 323 [1845].

keit zu dem Ende einer neuen Destillation, sie gerieth bei 105° ins Sieden, der Siedepunkt stieg aber fortwährend noch höher. Ich sammelte, was bis 118° überging, und rectificirte das Destillat von Neuem. Es begann jetzt schon bei 94° zu sieden, und der Siedepunkt stieg weit langsamer wie zuvor. Was bis zu 105° überdestillirte, wurde dem Versuch unterworfen; es liess sich mit Leichtigkeit erkennen, dass diese Flüssigkeit eine grosse Quantität Benzol enthielt.«

Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung übertrug Hofmann seinem Schüler Charles Blackford Mansfield, dessen bekannte »Untersuchung des Steinkohlentheers«¹⁾, eine der ersten Arbeiten in dem unter Hofmann's Leitung stehenden Royal College of Chemistry, die Grundlage für die industrielle Verarbeitung der Theeröle gegeben hat.

An die Entdeckung des Toloidins durch Hofmann und Muspratt schliesst sich ihre theoretisch wichtigere Untersuchung: »Ueber das Nitranilin, ein neues Zersetzungsproduct des Dinitrobenzols«²⁾ an. Die Abhandlung beginnt mit einer Schilderung der sehr verschiedenen Anschauungen über die Constitution der Nitroverbindungen, welche jene bewegte Zeit theoretischen Kampfes zu Tage gefördert hatte. Die Interpretation, der die Verfasser sich zuneigen, ist die von Laurent vorgeschlagene und noch heutzutage übliche. Aber zur sicheren Begründung derselben halten sie den Nachweis für wesentlich, dass die Nitrogruppe auch in die basischen Körper eingeführt werden kann, ohne wesentlich den Charakter derselben zu ändern. Man sieht, dass dieser Gedankengang genau demjenigen entspricht, welcher zur Gewinnung des Chlor- und Brom-Anilins geführt hat, und er findet auch einen ganz ähnlichen Abschluss durch die Entdeckung des Nitranilins. Nachdem verschiedene Versuche, die theoretisch vorausgesehene Base durch Nitrirung des Anilins oder des Isatins oder endlich durch Zerlegung des Nitrosalicylamids darzustellen, fehlgeschlagen waren, gelang die Lösung des Problems durch partielle Reduction des Dinitrobenzols. Derselbe Versuch war kurz vorher gleichzeitig mit der Reduction des Dinitronaphtalins von Zinin selbst ausgeführt worden und hatte sauerstofffreie Basen, das heutige Naphtylen- bzw. Phenylendiamin, geliefert. Obschon dadurch die letzte Aussicht für die Gewinnung des Nitranilins abgeschnitten schien, so liessen sich die beiden Forscher doch nicht abhalten, den Versuch Zinin's, welcher bezüglich der Erforschung der aus dem Dinitrobenzol entstehenden Basen recht lückenhaft geblieben war, fortzusetzen.

Für die erfolgreiche Durchführung derartiger Arbeiten ist bekanntlich die Beschaffung des Materials von wesentlicher Bedeutung, und da die Bereitung des Dinitrobenzols nach der älteren Vorschrift, durch Kochen von Nitrobenzol mit starker Salpetersäure, sich allzu zeitraubend zeigte, so begannen Hofmann und Muspratt ihre Arbeit mit der Aufsuchung eines verbesserten Nitrirverfahrens.

¹⁾ Ann. d. Chem. 69, 162 [1849]. ²⁾ Ann. d. Chem. 57, 201—224 [1846].

Sie fanden es in der gleichzeitigen Anwendung von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure und haben damit der Nitrirung diejenige Form gegeben, welche in zahlreichen Fällen sowohl im Laboratorium, wie im industriellen Betriebe, für die Bereitung aromatischer Nitroverbindungen und auch zur Herstellung der Salpetersäureester, der kurz nachher entdeckten Schiessbaumwolle¹⁾ und des Nitroglycerins²⁾ verwendet wird. Bei der Reduction mit Schwefelammonium gab das so bereitete Dinitrobenzol das gesuchte Nitranilin, und zwar die heutige Metaverbindung, dessen Aehnlichkeit mit dem Anilin durch die Darstellung einer ganzen Reihe von Salzen dargethan wurde. Ein besonderes Interesse hat dieses Nitranilin 9 Jahre später erhalten, als Arppe³⁾ durch Zersetzung des Pyrotartronitrans, des Nitroanilids der Brenzweinsäure, mit Alkali eine isomere Verbindung, das heutige Paranitranilin, erhielt. Denn das war der erste Fall von Isomerie bei den einfachen Benzolabkömmlingen. Für dieses zweite Nitranilin hat dann endlich Hofmann die bequemere, noch heute übliche Darstellungsmethode durch Nitriren des Acetanilids und nachträgliche Spaltung des hierbei entstehenden Nitrokörpers durch Alkali gegeben⁴⁾.

Die bisher beprochenen Derivate des Anilins waren von Hofmann auf Umwegen, aus dem Isatin oder dem Dinitrobenzol, bereitet worden. Ungleich mannigfaltiger aber zeigte sich die Natur der Substanzen, welche sich direct aus der Base gewinnen liessen. Wenn es als ein glücklicher Zufall für unsere Wissenschaft gepriesen werden darf, dass ein experimentelles Genie wie Hofmann mit einem so reactionsfähigen Stoffe wie dem Anilin gleich bei Beginn seiner Forscherthätigkeit zusammensties, so müssen wir doch andererseits die Energie und Ausdauer anstaunen, mit welcher er der einmal erschlossenen, schier unerschöpflichen Fundgrube immer neue und reichere Schätze zu entnehmen weiss. Ein glänzendes Zeugniß dafür giebt die Reihe von systematischen Untersuchungen, welche in zehn Abhandlungen unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniß der flüchtigen organischen Basen« niedergelegt sind. Das denselben zu Grunde liegende Programm ist in einer vorläufigen Notiz: »Ueber einige neue Verbindungen und Zersetzungsproducte des Anilins«⁵⁾ entwickelt, und die einleitenden Worte verdienen hier angeführt zu werden, weil sie die völlige Unabhängigkeit der Hofmann'schen Versuche von gleichzeitigen Beobachtungen Gerhardt's documentiren: »Im Verlaufe

¹⁾ Dass Schönbein's Entdeckung, welche in den Anfang des Jahres 1846 fällt, durch die im December 1845 vor der Royal Society zu London gelesene Arbeit von Hofmann und Muspratt beeinflusst worden sei, ist allerdings nicht wahrscheinlich. Jedenfalls aber gehört Letzteren die Priorität des Verfahrens.

²⁾ Vgl. Strecker, Ueber Nitromannit. Ann. d. Chem. 73, 59 [1850].

³⁾ Ann. d. Chem. 90, 147 [1854].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 121, 281 [1862]. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 57, 265 [1846].

meiner Untersuchungen über das Anilin habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, auf die bemerkenswerthe Analogie mit dem Ammoniak hinzuweisen, welche sich in einer grossen Anzahl von Verbindungen und Abkömmlingen dieser Base mit Sicherheit verfolgen lässt. Ein vergleichendes Studium der Zersetzung des Anilins schien daher interessante Resultate zu versprechen, und am Ende meiner Abhandlung über die Chlor- und Brom-Aniline habe ich bereits auf die Existenz des Anilinharnstoffes aufmerksam gemacht. Kurze Zeit nach Veröffentlichung dieser Notiz hat Herr Gerhardt, indem er die ange deutete Richtung weiter verfolgte, einige in diese Reihe gehörende Producte dargestellt, welche durch die Destillation des oxalsauren Anilins und die Einwirkung dieser Base auf Chlorbenzoyl entstehen. Ich habe diese Körper ebenfalls untersucht, will aber in dieser vorläufigen Notiz nicht weiter auf meine Beobachtungen eingehen, sondern einige fernere Resultate, zu denen ich gelangt bin, mittheilen.« Daran schliessen sich ganz kurze Angaben über die Darstellung des Anilinharnstoffes, über die Combination des Anilins mit dem Cyan und Chlorcyan, über die Gewinnung des Sulfocarbonilids, sowie des Carbonilids, über die Wechselwirkung zwischen dem Anilin und dem Senföl, dem Phosphorchlorür und Siliciumchlorid.

Die ausführliche Schilderung aller dieser Reactionen, zu deren Bearbeitung Hofmann erst nach der Uebersiedelung nach London Musse und Mittel fand, bildet dann den wesentlichsten Inhalt der zuvor erwähnten Abhandlungen.

Die erste¹⁾ ist der Wechselwirkung zwischen dem Cyan und dem Anilin, bezw. seinen Homologen Toluidin und Cumidin, gewidmet. Die Producte, welche durch einfache Addition der Componenten entstehen, werden dementsprechend Cyananilin, Cyantoluidin u. s. w. genannt. Sie sind ausgesprochene, aber nur einsäurige Basen, ihre Zusammensetzung giebt Hofmann Gelegenheit zu allgemeinen Bemerkungen über die Zusammensetzung der sogenannten gepaarten organischen Basen, in welchen er den verfrühten Speculationen von Fresenius über die Constitution der natürlichen Alkaloide entgegentritt und mit überraschender Klarheit darlegt, dass diese Substanzen in der Zusammensetzung und Constitution, zumal der stickstoffhaltigen Gruppen, sehr variiren. Den concreten Beweis hierfür liefert er bei dem Nicotin und dem Leukolin (Chinolin) durch die Combination mit dem Cyan, wobei sie sich wesentlich anders als das Anilin verhalten.

Die zweite Abhandlung führt den speciellen Titel: »Ueber die Einwirkung des Jods auf Anilin«. Sie enthält die Beschreibung des Jodanilins und anhangsweise die in Gemeinschaft mit Kolbe ausgeführten Versuche über die Rückverwandlung der Halogenderivate in

¹⁾ Ann. d. Chem. 66, 129—149 [1848].

Anilin durch Reduction mit Kaliumamalgam, analog der wichtigen, von Melsens entdeckten Reduction der Trichloressigsäure.

Da bei der Einwirkung des Cyans auf Anilin nur eine Addition stattfand, so lag der Gedanke nicht fern, die ursprünglich beabsichtigte Substitution durch Anwendung des Chlor- und Brom-Cyans zu erzwingen. Der Versuch, welcher den wesentlichsten Inhalt der dritten Abhandlung¹⁾ bildet, gab jedoch ein ganz anderes Resultat. Indem ein Molekül Halogencyan mit zwei Molekülen Anilin reagirte, entstand das Salz »einer neuen gepaarten Base $C_{26}H_{13}N_3$, des Melanilins«, welches später Carbodiphenyltriamin genannt wurde und das heutige Diphenylguanidin ist. Analoge Producte gab die Combination des Halogencyans mit dem Jod- und Nitro-Anilin, und dass auch das Melanilin selbst noch weiterer Verwandlungen fähig sei, zeigte die Behandlung mit Cyangas, wobei das Dicyanomelanilin resultirte. Die Abhandlung schliesst mit einer bemerkenswerthen Betrachtung über die von Berzelius 10 Jahre früher auf Grund der Liebig'schen Untersuchung ausgesprochene Meinung, »dass die natürlichen Alkaloide eigenthümliche Ammoniakverbindungen seien, gepaarte Verbindungen, in welchen der chemische Charakter des Ammoniaks, modificirt allerdings durch den damit verbundenen Paarling, noch wahrnehmbar wäre.« Im Rahmen dieser Anschauung vergleicht Hofmann die damals schon ziemlich grosse Anzahl künstlicher Basen, unter welchen die merkwürdigsten allerdings die von ihm selbst entdeckten waren, und schliesst mit den Worten: »Alle diese Verhältnisse machen es im hohen Grade wahrscheinlich, dass die organischen Basen gepaarte Ammoniakverbindungen sind. Es ist wahr, wir sind bis jetzt nicht im Stande, das Ammoniak aus diesen Verbindungen abzuscheiden, ohne sie vollständig zu zerstören, und es ist sehr die Frage, ob wir jemals ein Verfahren auffinden werden, das die beiden näheren Bestandtheile, welche diese Ansicht in den Basen voraussetzt, in derselben Weise zu trennen und wieder zu vereinigen erlaubt, wie wir diese Trennung und Wiedervereinigung in einem Salze bewerkstelligen. Vergeblich habe ich während meiner Untersuchungen gehofft, das Anilin sich in Ammoniak und den Paarling $C_{12}H_4$ spalten zu sehen. Möglich, dass diese Spaltung einem Glücklicheren dereinst gelinge, möglich auch, dass sie unerreicht bleibe; immerhin wird die Annahme der Berzelius'schen Theorie, und wäre es nur, um das Studium zu erleichtern, um das Gedächtniss zu unterstützen, ein wesentlicher Gewinn für die Wissenschaft sein«.

Der vierte Beitrag zur Kenntniss der organischen Basen mit dem Specialtitel: »Anilide«²⁾ ist den Harnstoffderivaten des Anilins gewidmet. Das einfachste Glied dieser Reihe, der sogenannte Anilin-

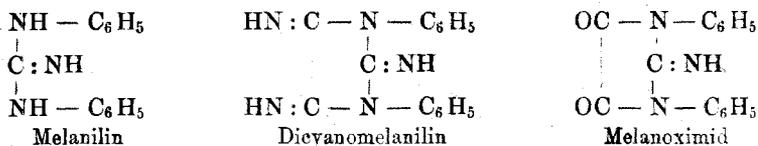
¹⁾ Ann. d. Chem. 67, 129—173 [1848].

²⁾ Ann. d. Chem. 70, 129—149 [1849].

harnstoff, das heutige Phenylcarbamid, wurde zuerst durch Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf das Anilin erhalten und ist schon 4 Jahre früher¹⁾ flüchtig erwähnt. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei vorsichtig geleitetem Experiment durch Einleiten von dampfförmiger Cyansäure in trockenes Anilin, und noch leichter wird sie analog dem Harnstoff nach der Wöhler'schen Synthese durch Zusammenbringen von Anilinsalzen mit cyansaurem Kalium gewonnen. Beim Erhitzen zerfällt der Anilinharnstoff und liefert neben anderen Producten das Carbanilid (Diphenylcarbamid), welches auch durch Einwirkung von Phosgen auf Anilin entsteht und analog dem Harnstoff durch Schmelzen mit Kalihydrat in Kohlensäure und Anilin gespalten wird. Noch leichter ist die entsprechende Schwefelverbindung, das Sulfo-carbanilid, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin oder durch Erhitzen des rhodanwasserstoffsäuren Salzes zu gewinnen, und die Beziehungen des Thiokörpers zur Sauerstoffverbindung werden auch experimentell erhärtet, indem es gelingt, den Ersteren durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in die Letztere umzuwandeln.

In der fünften Abhandlung wird die Verseifung des Cyananilins durch Säuren behandelt, wobei als Hauptproducte Ammoniak, Anilin, Oxanilid, Oxamid und Oxanilsäure entstehen.

Ungleich grösseres Interesse bieten die sechste und siebente Abhandlung, von welchen eine²⁾ die Metamorphosen des Dicyanomelanilins und die Entdeckung des Phenylisocyanats zum Gegenstande hat, während die andere³⁾ vorwiegend theoretischen Inhalts ist und einen wesentlichen Umschwung in den Ansichten Hofmann's über die Constitution der organischen Basen, speciell des Anilins, bekundet. Die Zersetzung des Dicyanomelanilins mit Salzsäure lieferte ihm das sogenannte Melanoximid $C_{15}H_{11}N_3O_2$, dessen Beziehungen zum Melanilin selbst sich leicht feststellen liessen, denn es zerfiel bei der Einwirkung von Alkalien in die Base und in Oxalsäure. Er betrachtet demnach das Melanoximid als ein Analogon des Succinimids, d. h. als ein Melanilinbioxalat minus 2 Molekülen Wasser. Wenn wir heute die Constitution der Basen Melanilin, Dicyanomelanilin, Melanoximid durch die Formeln



ausdrücken, so ist das nichts weiter, als eine Uebertragung der Hofmann'schen Interpretation in die moderne Schreibweise.

¹⁾ Ann. d. Chem. 53, 57 [1845].

²⁾ Ann. d. Chem. 74, 1 [1850].

³⁾ Ann. d. Chem. 74, 33 [1850].

Beim Kochen des Melanoximids mit Säuren oder beim Erhitzen des oxalsauren Melanilins war Hofmann bereits einer heftig nach Cyansäure riechenden Verbindung begegnet, aber »den räthselhaften Eigenthümer dieses Geruches« zu isoliren, gelang ihm erst durch die trockene Destillation des Melanoximids. Die neue Verbindung verrieth sich durch ihre Eigenschaften sofort »als das der Cyansäure entsprechende Glied der Anilinreihe«. Sie erhielt dementsprechend den Namen Anilincyansäure. So gab sie mit Ammoniak den Anilinharnstoff (Phenylcarbamid), mit Anilin das Carbanilid, mit den gewöhnlichen Alkoholen die dem Urethan entsprechenden Producte, und auch mit dem Phenylhydrat (Phenol) verband sie sich zu einem wohlkrystallisirten Körper. Man sieht, dass in diesen Beobachtungen alle die Reactionen bereits festgelegt sind, welche späterhin das Phenylisocyanat zu einem so geschätzten Reagens auf Alkohole, Phenole oder Amine gemacht haben. Allerdings war die ursprüngliche Hofmannsche Bereitungsweise des Stoffes recht mühsam, und er selbst beklagt, durch Mangel an Material gehindert zu sein, jene schönen Reactionen weiter zu verfolgen. Diese Schwierigkeit wurde erst durch die bequeme, von Hentschel aufgefundene Darstellungsweise des Phenylisocyanats aus Phosgen und salzsaurem Anilin beseitigt.

Die zuvor erwähnten Versuche hatten Hofmann's Aufmerksamkeit immer wieder von Neuem auf die weitgehende Analogie zwischen dem Anilin und dem Ammoniak gelenkt. Wie er durch eine besondere Zusammenstellung der damals bekannten Thatsachen zeigte, trat die Aehnlichkeit ganz besonders zu Tage bei den Amididen, Imiden und Amidosäuren einerseits und den entsprechenden Derivaten der organischen Base andererseits. Das brachte ihn auf die Vermuthung, dass es wohl auch gelingen werde, mit dem Anilin nitrilartige Verbindungen herzustellen, und veranlasste ihn zu dem Versuch, solche Producte aus den Aniliden, speciell dem Oxanilid durch die Wirkung von Phosphorpentoxyd zu gewinnen. Das Resultat entsprach jedoch nicht den Erwartungen; denn die Reaction verlief in complexer Weise und lieferte neben Kohle nur verhältnissmässig kleine Mengen von Phenylisocyanat und Carbanilid. Dieser Misserfolg, welcher sich in analogen Fällen, z. B. bei dem Benzanilid, wiederholte, wurde für ihn der Ausgangspunkt einer wichtigen theoretischen Erkenntniss. »Woher kommt es nun«, fragt er, »dass das Anilin, welches alle Neigungen des Ammoniaks so getreulich nachahmt, in diesem einen Falle die gewohnte Bahn verlässt? Die Beantwortung dieser Frage erheischt eine sehr sorgfältige Erwägung der Constitution des Anilins und der analogen Basen.« Die von Berzelius begründete Anschauung, dass die organischen Basen als gepaarte Ammoniakabkömmlinge zu betrachten seien, in welchen das Ammoniak präexistire, involvirte für das Anilin die Formel $\text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4)$ und für das Oxalat $[\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{C}_2\text{O}_4$. Aber diese Formeln gaben keine befriedigende Antwort.

auf obige Frage; denn man hätte darnach erwarten müssen, dass das Salz bei durchgreifender Wasserentziehung ähnlich dem Ammoniumoxalat eine dem Cyangas entsprechende Anilinverbindung liefere. In ganz anderem Lichte erschien aber die Frage, wenn man nach dem Vorgang von Liebig das Anilin als eine Amidverbindung mit der Formel $(C_6H_5)NH_2$ betrachtete. Dann war die Eliminirung von drei Wasserstoffäquivalenten ohne tiefgreifende Veränderung des Radicals C_6H_5 nicht denkbar. Durch die Thatsachen belehrt, kehrt also Hofmann hier zurück zu der Anschauung, welche er schon fünf Jahre früher scheinbar angenommen, aber später wieder hatte fallen lassen, und er schliesst seine Darlegung mit folgender, in das bescheidenste Gewand gekleideten Andeutung der Versuche über die Wechselwirkung zwischen dem Ammoniak und den Halogenalkylen, welche als seine glänzendste Entdeckung gelten müssen: »Es scheint, dass wir der Wahrheit näher sind, wenn wir das Anilin als ein Substitutionsproduct betrachten, als ein Ammoniak, in welchem das dritte Wasserstoffäquivalent durch ein zusammengesetztes Radical, durch Phenyl ($C_{12}H_5$) vertreten ist, und es mag schon hier erwähnt werden, dass eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Anilins und Ammoniaks zu den Bromüren der Alkoholradicale weitere Belege für diese Ansicht geliefert hat. Aus diesen Versuchen ergibt sich nämlich, dass die Ersetzbarkeit des Wasserstoffes im Ammoniak sich keineswegs auf 1 Aequivalent beschränkt, dass vielmehr ein zweites und endlich auch ein drittes Wasserstoffäquivalent ebenfalls mit Leichtigkeit eliminirt werden kann, während sich eine Reihe von Alkaloiden bildet, welche eine Betrachtung im Sinne der Berzelius'schen Auffassung gänzlich auszuschliessen scheinen.«

Amine.

Die weitere Ausführung der letzten Betrachtungen findet sich in dem achten Beitrag zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen mit der Ueberschrift: »Constitution dieser Körper, Verhalten des Anilins und Ammoniaks zu den Bromüren des Methyls, Aethyls und Amyls¹⁾.« Hier werden zunächst wieder die Anschauungen von Berzelius und Liebig unter dem Stichwort Ammoniak- und Amid-Theorie verglichen. Die Erstere hatte, trotz der geschickten und hartnäckigen Vertheidigung durch ihren Urheber, infolge der fortschreitenden thatsächlichen Erkenntniss schon sehr an Wahrscheinlichkeit eingebüsst. Neben den früheren Versuchen von Hofmann war namentlich die jüngste Entdeckung des Methyl- und Aethyl-Amins durch Wurtz der Amidtheorie zu Hülfe gekommen. Denn diese Untersuchung hat, wie Hofmann sich ausdrückt, »eine Reihe von Verbindungen realisirt, welche Liebig in einer wunderbaren Weise im

¹⁾ Ann. d. Chem. 74, 117 [1850].

Sinne seiner Ansichten über die Natur dieser Klasse von Körpern anticipirt hatte. Die Fälle, in welchen der Flug theoretischer Speculation dem langsameren Schritte experimenteller Entdeckung vorausgeeilt ist, sind so selten, dass es mir vergönnt sein möge, die Worte zu schildern, mit denen Liebig vor mehr als 10 Jahren die Entdeckung der von Wurtz aufgefundenen Basen vorausgesagt hat. »Wenn wir im Stande wären«, sagt Liebig in der Entwicklung seiner Ansichten über die Natur der organischen Basen, »den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyl-Oxyd, in den Oxyden von zwei basischen Radicalen zu vertreten durch 1 Aequivalent Amid, so würden wir ohne den geringsten Zweifel Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt, würde also eine Verbindung $H_2N, C_4H_5 = Ad, Ae$ basische Eigenschaften besitzen.« Diese Verbindungen, welche Liebig 1839 zur Veranschaulichung seiner Ideen ersann, hat das Jahr 1848 mit allen Eigenschaften, die er ihnen beilegte, zur Wirklichkeit werden sehen. Im Anfang dieses Jahres gelangte Wurtz bei der Untersuchung der Methyl- und Aethyl-Verbindung der Cyansäure zu dem unerwarteten Resultat, dass diese Substanzen unter dem Einfluss der Alkalien sich ähnlich zerlegen, wie die Cyansäure selbst, mit dem einzigen Unterschiede, dass, während sich aus der Cyansäure Ammoniak entwickelt, die Zersetzung der gedachten Aetherarten die Bildung methylirter und äthylirter Ammoniake veranlasst von genau derselben Zusammensetzung, wie sie Liebig angenommen hatte.«

Die Erweiterung von Liebig's Ideen, welche sich zur Zeit ihrer Entstehung nur auf ein kleines thatsächliches Material, vorzüglich auf die Bildung der Amide, stützen konnten, führte Hofmann, dem viel reichere Erfahrungen zu Gebote standen, auf den Gedanken, dass auch mehrere Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Radicale wie Methyl und Aethyl ersetzt werden können, dass also neben den Wurtz'schen Basen noch zwei weitere Reihen, die er als Imid- und Nitril-Basen bezeichnete, möglich wären. Um diese Ansicht durch das Experiment zu controlliren, bediente er sich wieder des Anilins. Der erste Versuch, in die Base ein zweites Phenyläquivalent einzuschieben, blieb freilich ohne Erfolg, da das Phenol selbst bei Temperaturen bis zu 250° keine Wirkung auf das Anilin ausübte. Dagegen gelang die Lösung des Problems überraschend leicht durch Combination der Base mit den Halogenalkylen, von welchen zunächst das Bromäthyl, in späteren Phasen der Untersuchung das Jodäthyl und Jodmethyl zur Anwendung kamen. Aethyl- und Diäthyl-Anilin, sowie die entsprechenden Amylverbindungen, ferner die Monoäthyl-derivate des Chlor-, Brom- und Nitro-Anilins, sowie das drei verschiedene Radicale enthaltende Aethylamylanilin sind die ersten Früchte der neuen Reaction. Aber Hofmann zögerte keinen Augenblick, sie auch auf das Ammoniak selber zu übertragen, und der Versuch, mit Bromäthyl

und starkem, wässrigem Ammoniak in der Wärme ausgeführt, lieferte ihm nach einander Aethyl-, Diäthyl- und Triäthyl-Amin, von welchen das Erstere sich als identisch mit der von Wurtz entdeckten Base erwies.¹⁾

Der Bedeutung des experimentellen Fundes steht würdig zur Seite die Klarheit, mit welcher Hofmann am Schlusse der Abhandlung die Beziehung zwischen »den aus dem Anilin und Ammoniak abgeleiteten Basen und anderen Alkaloïden« darlegt. Die künstlichen Stickstoffbasen ordnet er nach dem Typus Ammoniak in Reihen, deren Lücken ebenso leicht auszufüllen sein werden, wie diejenigen der aromatischen Amine und die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Besonders interessant ist der Hinweis auf die dabei zu Tage tretenden Isomerien, welche durch die verschiedene Anzahl und die verschiedene Zusammensetzung der in das Ammoniak eingetretenen Radicale bedingt sind. Diese Anzahl von Isomeren, welche schon bei dem Cumidin $C_{18}H_{13}N$ die Ziffer 6 erreicht, vermehrt sich natürlich, »je höher wir uns auf der Leiter der organischen Verbindungen erheben. Auf jeder Sprosse treten zwei neue Glieder hinzu, sodass wir, bei dem Diamylanilin $C_{32}H_{27}N$ angelangt, mit nicht weniger als 20 Basen zusammentreffen, die der Fortschritt der Wissenschaft nicht

¹⁾ Die übliche Darstellung experimenteller Errungenschaften im Gewande theoretischer Deductionen entspricht selten ganz genau dem wirklichen Verlauf der Entdeckung. Jeder Naturforscher weiss, welche Rolle Zufälligkeiten dabei spielen können, deren Erwähnung dem Autor meist überflüssig erscheint. Dass ein solch' glückliches Moment auch bei der Auffindung der neuen Amine mitgewirkt, habe ich ebenso zufällig von Herrn Arthur Michael erfahren, dem Hofmann vor 25 Jahren, während der Arbeit im Berliner Laboratorium, Folgendes erzählte: Da die durch Simpson eingeführte Verwendung des Chloroforms als Narcoticum den Gedanken nahe legte, verwandte Stoffe auf die schlafmachende Wirkung zu prüfen, so hatte ein Londoner Apotheker 1849 für Versuchszwecke mehrere Halogenalkyle in grösserer Menge dargestellt und eines Tages Hofmann eine stattliche Flasche voll Jodäthyl gezeigt mit der Frage, ob er das Präparat jemals gesehen. Die Antwort lautete verneinend, aber die Neugierde des Experimentators war geweckt. Er liess sich ein Fläschchen mit der seltenen Flüssigkeit schenken und brachte eine Probe noch am selben Tage mit Anilin zusammen. Am nächsten Morgen waren Krystalle entstanden, die anfänglich für jodwasserstoffsaurer Anilin gehalten wurden. Das Jodäthyl schien unter dem Einfluss der Base ähnlich wie bei der Wirkung der Alkalien in Jodwasserstoff und Aethylen zu zerfallen. Um die Bildung des Letzteren festzustellen, wurde sofort ein neuer Versuch ausgeführt. Aber die erwartete Gasentwicklung trat nicht ein, und der überraschte Beobachter kam bald zu der Ueberzeugung, dass nicht allein der Jodwasserstoff, sondern auch das Aethyl von dem Anilin aufgenommen werde. Einige Stunden Arbeit genühten, um diesen Schluss durch die Analyse der Krystalle zu bestätigen und damit eine der wichtigsten Reactionen der organischen Synthese zu erkennen.

fehlen wird in's Dasein zu rufen — ein schlagendes Beispiel von der Einfachheit in der Mannigfaltigkeit, welche die Schöpfung der organischen Chemie charakterisirt.«

Dass der dem Ammoniak so ähnliche Arsen- und Phosphor-Wasserstoff unter dem Einfluss der Halogenalkyle ähnliche Reihen arsen- und phosphor-haltiger Basen liefern würde, wurde mit Rücksicht auf die damals schon bekannte Aethylphosphorbase von Thénard mit ziemlich grosser Zuversicht von Hofmann vorausgesagt. Desgleichen erkannte er alsbald den Nutzen, welchen die Anwendung der neuen Reaction bei dem Studium der natürlichen Alkaloide haben müsse. Denn in der kräftigen und scharf bestimmten Wirkung des Bromäthyls besitzt man jetzt ein sicheres Mittel zu erkennen, ob eine Base als Amid-, Imid- oder Nitril-Base zu betrachten sei. Die uns heute geläufigen Ausdrücke: primäre, secundäre und tertiäre Base werden von Hofmann erst 18 Jahre später in einer Vorlesung, welche er in der chemischen Gesellschaft zu London hielt, gebraucht.

Verschiedene Arbeiten seiner Schüler, so die Versuche von Henry Winkles über das Trimethylamin der Häringslake, welches von Wertheim als Propylamin betrachtet worden war, dann die Beobachtungen von Morley und Abel über die Einwirkung des Jodäthyls auf das Toluidin sind Anwendungen des neuen Hilfsmittels; und dass auch andere Chemiker nicht zögerten, nützlichen Gebrauch davon zu machen, zeigen die einige Jahre später von Planta und Kekulé ausgeführten Versuche über die Wirkung des Jodäthyls auf das Nicotin, nachdem schon Hofmann selbst flüchtig die Wechselwirkung zwischen dem Reagens und dem Nicotin bezw. dem Coniin geschildert hatte.

Obschon bei den Nitrilbasen aller Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt war und deshalb die Möglichkeit einer weiteren Einwirkung des Halogenalkyls beinahe ausgeschlossen schien, so würde es doch, wie Hofmann schreibt¹⁾, »ein völliges Abkommen von dem Wege inductiver Forschung gewesen sein, hätte ich mich nicht bestrebt, diese Frage durch directe Versuche zu erledigen.« Zu dem Zweck behandelte er zunächst das Diäthylanilin mit dem Bromäthyl und beobachtete auch bei völligem Ausschluss des Wassers die Bildung eines bromwasserstoffsauren Salzes. Mit dem Triäthylamin wiederholt, gab der Versuch ein ähnliches Resultat. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung bildet den Inhalt des letzten Beitrags zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen, welcher den Titel: »Uebergang der flüchtigen Basen in eine Reihe nicht flüchtiger Alkaloide« führt. Die erste ausführlich studirte quaternäre Ammoniumverbindung, ist das Tetraäthylammoniumjodid, dessen Namen allein genügt, um die von Hofmann erkannten Beziehungen zu den Ammoniumsalzen scharf

¹⁾ Ann. d. Chem. 74, 139 [1850].

auszudrücken. Die Beständigkeit des Salzes gegen Alkali und seine Verwandlung durch Silberoxyd in das stark basische, den Aetzalkalien so ähnliche Tetraäthylammoniumoxydhydrat veranlassten ihn dann, die Molekulargruppe $(C_4H_5)_4N$ geradezu als ein organisches Metall zu proclamiren und dadurch »diese Substanz in engste Beziehungen mit Verbindungen der Mineralchemie zu bringen, wodurch einer leicht verständlichen, wenn auch vielleicht nur provisorischen Nomenclatur wesentlicher Vorschub geleistet wird.« Allerdings werden bei den Verbindungen, welche verschiedene Radicale enthalten, und von denen Hofmann alsbald eine ganze Reihe darstellte, die Namen ziemlich lang, und bei dem Gebrauch des Wortes Methylotriäthylammoniumjodid¹⁾ fühlt sich der Verfasser verpflichtet, für den Gebrauch der »sesquipedalia verba« um Nachsicht zu bitten, von denen, wie er fürchtet, die ärgsten noch nicht dagewesen seien. »Allein diese etwas barbarischen Namen haben den Vortheil, dem Geiste in kürzester und eindringlichster Weise die Zusammensetzung der in Rede stehenden Körper vorzuführen. Ueberdies ist wohl keiner dieser Namen bestimmt, der Wissenschaft permanent zu verbleiben. Alle die vielen Substanzen, welche wir im Augenblick zur Ausbildung allgemeiner Ansichten darstellen, werden schnell vergessen werden, wenn sie ihre Bestimmung erfüllt haben. Sie gleichen Pflastersteinen, deren jeder einzelne beim Bau der Strasse von Belang ist, allein die uns gleichgültig werden, sobald wir auf gebauter Bahn dahinschreiten.« Diese Prophezeiung ist bisher nicht eingetroffen, denn wir gebrauchen die Hofmann'schen Namen unverkürzt noch heute, und seitdem hat die organische Chemie in dem Aufbau von monstruösen Wörtern noch erhebliche Fortschritte gemacht.

Die Qualitäten und Metamorphosen der Ammoniumbasen sind in den ersten Hofmann'schen Abhandlungen so scharf und umfassend geschildert, dass die spätere Zeit kaum etwas principiell Neues hinzufügen konnte. Insbesondere gilt das auch von ihrer interessanten Zerlegung durch die Wärme, wobei sie unter Abspaltung von einem Alkyl in die tertiären Basen zurückverwandelt werden. Das findet nach den Beobachtungen Hofmann's beim Tetraäthylammoniumhydroxyd statt unter Bildung von Aethylen und Wasser, bei der Tetraäthylverbindung unter Abspaltung von Amylen. Bei den gemischten Basen endlich, welche gleichzeitig Aethyl neben Methyl und kohlenstoffreicheren Radicalen enthalten, wird bemerkenswerther Weise das erstere als Aethylen eliminirt; denn das Methyläthylamylphenylammoniumhydroxyd liefert unter Abspaltung von Aethylen Methylamylphenylamin. Nur das Tetramethylammoniumoxydhydrat zeigte eine auffallende Verschiedenheit. Es entstand nicht der erwartete Kohlenwasserstoff Methylen, den man schon so oft auf anderen Wegen

¹⁾ Ann. d. Chem. 78, 277 [1851].

gesucht hatte, sondern es verlief die Zersetzung ohne Gasentwicklung und lieferte ein stark alkalisches Destillat. Die Aufklärung dieser Reaction, wobei, wie wir jetzt wissen, Trimethylamin und Methylalkohol entstehen, blieb späteren Versuchen Hofmann's vorbehalten. Die folgenreiche Verwerthung dieser Spaltung zur Aufklärung der Constitution der cyclischen Basen, welche wir ebenfalls der Initiative von Hofmann verdanken, wird später besprochen werden.

Mit der Kenntniss der quaternären Ammoniumverbindungen gewann selbstverständlich auch die diagnostische Benutzung der Halogenalkyle zur Unterscheidung der primären, secundären und tertiären Basen an Sicherheit. Denn von nun an wird die Wirkung des Reagens bis zur Bildung des quaternären Productes fortgesetzt, welches sich in der Regel leicht isoliren lässt, und dessen Analyse die Anzahl der eingetretenen Alkyle ergibt.

Wie gross auch der Genuss sein mag, an der Hand der Hofmann'schen Abhandlungen dem fortschreitenden Experiment zu folgen, dessen Früchte immer reifer und prächtiger sich gestalten, ungleich interessanter bleibt es doch, die Rückwirkung zu betrachten, welche diese denkwürdigen Arbeiten auf die Entwicklung der allgemeinen chemischen Theorien ausgeübt haben. Zu dem Zwecke ist es nöthig, sich auf den damaligen Standpunkt der Wissenschaft zurückzusetzen. Im Jahre 1839 hatte Dumas die Substitutionstheorie auch auf den Sauerstoff ausgedehnt und in seinen Abhandlungen über die chemischen Typen den Satz aufgestellt, dass die Substitution eines Elementes in einem zusammengesetzten Körper durch ein anderes den chemischen Typus nicht verändere, dass vielmehr das eingetretene Element dieselbe Rolle in dem neuen Producte spiele, wie dasjenige, welches es verdrängte. Er unterschied dabei zwischen Körpern von gleichem chemischem und von gleichem mechanischem Typus. Zu Ersteren gehörten Essigsäure und Chloressigsäure, während den mechanischen Typen die Körper zugezählt wurden, welche die gleiche Anzahl von Aequivalenten enthielten, aber in den Grundeigenschaften verschieden waren.« Dieser Auffassung nach gab es also eine recht grosse Anzahl von Typen, da ja alle substituierbaren Körper derartige Typen repräsentirten, und die Idee war eigentlich kein weiterer Schritt vorwärts; ja der Begriff »mechanischer Typus«, von welchem Dumas gerade erwartet hatte, dass er eine natürliche Systematik ermöglichen würde, zeigte sich wenig zweckmässig. Denn obgleich so eine gewisse Anzahl analoger und in naher Beziehung stehender Substanzen zusammengestellt werden konnte, so mussten doch andere, bisweilen nahestehenden Körper aus der Familie ausgeschlossen werden, weil sie eine andere Anzahl von Atomen enthielten. (Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie. Bd. I, S. 79.) Eine glücklichere und widerspruchlosere Form hat die Theorie der Typen wesentlich infolge der Entdeckung der künstlichen Aminbasen angenommen. Das Aufsehen,

welches die erste Mittheilung von Wurtz über die Entstehung des Methyl- und Aethyl-Amins aus den Isocyansäureestern erregte, schildert Hofmann selbst in dem glänzenden Nekrolog auf seinen Freund mit den Worten: »Der Verfasser dieser Blätter erinnert sich nicht im Laufe der langen Jahre, während derer er den Fortschritten der Chemie zu folgen bemüht gewesen ist, einer Arbeit, die einen ähnlichen Eindruck in der chemischen Welt hervorgebracht hätte, wie die Wurtz'schen Untersuchungen über die Ammoniakbasen.« Mit dem gleichen Rechte könnte man dieses Urtheil für die Hofmann'schen Entdeckungen wiederholen. Denn wenn auch Wurtz seine Basen bereits als Ammoniak, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl ersetzt ist, betrachten konnte, so gab doch Hofmann erst durch die neue Bildungsweise aus dem Ammoniak dieser Auffassung die sichere, experimentelle Grundlage; die weitere Aufindung der secundären und tertiären Basen durch dieselbe Reaction lieferte den Beweis, dass alle drei Wasserstoffatome im Ammoniak in dieser Art substituierbar sind, und so liessen sich denn die zahlreichen neuen Basen unmittelbar an der Hand der thatsächlichen Beobachtung sämmtlich als Derivate des Ammoniaks auffassen.

So war nach dem Urtheil von Wurtz (Geschichte der chemischen Theorien, deutsch von Oppenheim, S. 91) der Typus »Ammoniak« geschaffen. »Denn es war leicht, auf die übrigen Alkaloïde die Betrachtungsweise auszudehnen, die so gut für Aethylbasen passte Hiermit war ein neuer Impuls gegeben, und eine neue Entdeckung sollte bald die Bewegung beschleunigen.« Im Jahre 1851 eröffnete Williamson seine schönen Untersuchungen über die Aetherbildung und über das Bestehen gemischter Aether, und diese Untersuchungen haben den Typus »Wasser« in die Wissenschaft eingeführt. Den Typen Ammoniak und Wasser fügte Gerhardt später denjenigen des Wasserstoffes und der Salzsäure und endlich Kekulé den des Grubengases hinzu. Ihnen folgten die gemischten Typen, bis schliesslich auch diese nicht mehr der fortschreitenden, thatsächlichen Erkenntniss genügten und sich zu denjenigen Ideen entwickelten, welche den Inhalt der Structurchemie bilden.

Einen speciellen Einfluss übten die Hofmann'schen Resultate, wie leicht begreiflich, auf die Betrachtung der Ammoniakverbindungen aus, und ihm selbst verdanken wir eine Darlegung der Consequenzen seiner Beobachtungen, wie sie schärfer und umfassender nicht gedacht werden kann. Sie bildet den Schluss der langen Reihe von Beiträgen zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen und liefert den Beweis, dass die quaternären Ammoniumjodide und Ammoniumhydroxyde sich nicht mehr als einfache Combinationen der tertiären Basen mit Jodalkyl oder Alkohol auffassen lassen, da das Verhalten der gemischten Basen in der Wärme einer solchen Annahme direct widerspricht. Ungleich einfacher und mit der Wirklichkeit harmonirend

aber wird die Formulirung aller dieser Körper bei Annahme der von Ampère erdachten und von Berzelius weiter ausgebildeten Ammoniumtheorie. Von den Vortheilen der Letzteren ist Hofmann so überzeugt, dass er sie nicht allein auf die Salze des Ammoniaks und der von ihm entdeckten Ammoniumbasen, sondern auch auf eine grosse Anzahl von metallhaltigen Ammoniakverbindungen auszudehnen räth, und so finden wir denn bei ihm zum ersten Male Namen wie Dimercurammoniumchlorid für den weissen Präcipitat oder Cuprammoniumchlorid für die Verbindung des Kupferchlorids mit dem Ammoniak.

Man hätte glauben sollen, dass die in so überzeugender Weise vorgebrachten Gründe für die Vorzüge der Ammoniumtheorie in der Wissenschaft zur dauernden Anerkennung hätten gelangen müssen, und es ist deshalb fast mehr als überraschend, dass 20 Jahre später die stärksten Zweifel an der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs entstehen konnten. Aber man darf nicht vergessen, dass von jeher bei der Entwicklung neuer Theorien zunächst die extremeren Anschauungen den grösseren Reiz ausüben, sodass mit dem Auftauchen der Valenztheorie auch die radicale Idee von der Constanz der Valenz anfänglich am meisten fesselte. Wesentlich diesem allgemeinen Princip zu Liebe ist der hartnäckige Kampf für den dreiwerthigen Stickstoff geführt worden, und es bedurfte erst der allmählich eintretenden Beruhigung der Geister, um eine nüchterne Betrachtung längst bekannter Thatsachen herbeizuführen und die entscheidende Bedeutung der Hofmann'schen Beobachtungen für die Ammoniumtheorie und den fünfwerthigen Stickstoff wieder zu Ehren zu bringen.

Nach dem Jahre 1851 hat sich Hofmann mit den einfachen Aminen wenig mehr beschäftigt. Einige kleinere Mittheilungen betreffen die Trennung der fetten Amine mittels Oxalesters¹⁾ und eine Modification dieser Methode²⁾, oder die Darstellung der Aethylamine im Grossen mit Hülfe des bei der Chloralfabrication als Nebenproduct abfallenden Chloräthyls³⁾, oder die Unterscheidung der Amine mittels der Senföf- bzw. Isonitril-Reaction⁴⁾. Seine letzte Publication endlich über die Monamine erschien im Jahre 1889 und enthielt genaue Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Methyl- und der Aethyl-Basen.

Inzwischen aber war er im Jahre 1881 einer neuen, überraschenden Reaction begegnet, welche es gestattet, die primären Amine aus den Säureamiden durch die Wirkung von Brom und Alkali darzu-

¹⁾ London, Proc. Roy. Soc. 11, 66 [1860].

²⁾ Diese Berichte 3, 776 [1870].

³⁾ Diese Berichte 3, 109 [1870].

⁴⁾ Diese Berichte 3, 767 [1870].

stellen¹⁾. Beim Zusammenbringen von Acetamid, welches für die specielle Untersuchung gewählt war, mit Brom bildet sich zuerst ein Substitutionsproduct von der Formel $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NHBr}$, welches bei Ueberschuss von Halogen auch noch ein zweites Brom aufnimmt. Die erste Bromverbindung ist in hohem Maasse zersetzlich. So verliert sie beim Zusammenbringen mit Silbercarbonat das Halogen und verwandelt sich in Methylisocyanat, $\text{CH}_3\cdot\text{NCO}$. Bei Anwendung von überschüssigem Alkali erfährt Letzteres sofort eine weitere Verwandlung und zerfällt auf die bekannte Weise in Kohlensäure und Methylamin. Wird die Menge des Broms zu gering gewählt für die Bildung des oben erwähnten Bromderivats, so findet das Methylisocyanat im Moment der Bildung unverändertes Acetamid und vereinigt sich damit zu dem Acetylmethylharnstoff. Je nach den Bedingungen hat man es also in der Hand, aus dem Amid einen solchen Harnstoff oder die entsprechende, um ein Kohlenstoffatom ärmere, primäre Aminbase zu bereiten, und da der Vorgang ohne Isolirung der Zwischenproducte in einer Operation sich realisiren lässt, so ist das Verfahren für die Gewinnung primärer Amine sehr brauchbar. Es hat insbesondere vor der alten Hofmann'schen Methode den Vorzug, nur primäre Base zu liefern. Nach demselben stellte Hofmann die ganze Reihe der normalen Amine aus den entsprechenden Fettsäuren bis zur Nonylverbindung her, wobei die Ausbeute mit steigendem Kohlenstoffgehalt geringer wird, weil sich infolge einer Nebenreaction Nitril bildet, und bei dem Amid der Stearinsäure mehrten sich die experimentellen Schwierigkeiten derart, dass die directe Verwandlung durch Brom und Alkali in Amin nicht mehr gelang. Dagegen war es möglich, das gesuchte Septdecylamin aus dem auf normale Weise gebildeten Septdecylstearylharnstoff durch Verseifung zu gewinnen.

Diese umfassenden Versuche erforderten den Besitz von grösseren Mengen der verschiedenen Säureamide. Die Folge davon war eine Untersuchung »über die Darstellung der Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe«²⁾, in welcher die Methoden der Amidbereitung bezüglich der Ausbeute und der Reinheit der Producte mit einander verglichen werden. Das führte dann zu einem modificirten Verfahren, diese Körper durch längeres Erhitzen der Ammoniumsalze in verschlossenen Gefässen darzustellen, welches in Bezug auf Ergiebigkeit wenig mehr zu wünschen übrig liess. Mit Hülfe desselben wurden sämtliche Amide der normalen Fettsäuren bis zum zehnten Gliede, von welchen einige unbekannt waren, und ferner das Stearamid dargestellt.

Bei der Verwandlung der Amide in Amine mit Brom und Alkali tritt, wie schon erwähnt, zumal bei den kohlenstoffreicheren Gliedern

¹⁾ Diese Berichte 14, 2725 [1881] und 15, 407, 752, 762 [1882].

²⁾ Diese Berichte 15, 977 [1882].

als Nebenproduct ein Nitril auf. Dasselbe entspricht jedoch dem Kohlenstoffgehalt nach nicht dem angewandten Amid, sondern dem gleichzeitig resultirenden Amin. Auf diese Beobachtung konnte Hofmann ein neues Abbaufahren gründen, bei welchem ein Säureamid durch die Wirkung von Brom und Alkali in das nächst niedere Nitril, dieses dann in das entsprechende Amid und das Letztere wieder in das um ein Kohlenstoffatom ärmere Nitril übergeführt wird. Die praktische Brauchbarkeit der Methode bewies er durch den successiven Abbau der Nonylsäure bis zum Amid der Valeriansäure¹⁾. Zugleich gelang ihm der Nachweis, dass diese Nitrile secundär aus den Aminen durch die Wirkung der alkalischen Bromlösung entstehen²⁾, ein Vorgang, welcher als die Umkehrung der bekannten Reaction von Mendius betrachtet werden kann. Als Zwischenproducte treten dabei monoalkylirte Bromstickstoffe auf, z. B. als Derivat des Methylamins die Verbindung CH_3NBr_2 , und diese gehen durch Verlust von Bromwasserstoff unter der Wirkung des Alkalis in die Nitrile über.

Ganz verschieden von den primären Basen verhalten sich die secundären. Hier wird, wenn zwei Alkylgruppen vorhanden sind, die eine als Alkylbromid abgespalten, oder wenn es sich um cyclische secundäre Amine, z. B. Coniin, handelt, so entsteht zunächst ein Monobromderivat, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NBr}$, welches bei der Wirkung des Alkalis auch Bromwasserstoff verliert und in eine neue, wasserstoffärmere, cyclische Base, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$, übergeht³⁾. Die letzte Beobachtung hat zu der Arbeit über das Coniin Veranlassung gegeben, von welcher später die Rede sein wird.

Von den mannigfachen Reactionen, welche die Wechselwirkung zwischen Amid und alkalischer Bromlösung zu Tage förderte, hat die Bereitung der primären Amine die meiste Anwendung gefunden. Der Abbau der Myristinsäure zur Laurinsäure und der Laurinsäure zur Nonylsäure wurde so von Hofmann's Schülern Lutz und Ehestädt durchgeführt⁴⁾, und er selbst hat das Verfahren auf die Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure übertragen⁵⁾. Dagegen stellte sich bei der Bearbeitung des Chlor- und des Aethoxy-Acetamids eine Complication ein, welche die Gewinnung der entsprechenden Amine verhinderte. Von der häufigen Anwendung der Methode durch andere Chemiker ist am bekanntesten die Ueberführung des Phtalimids in Anthranilsäure, welche einen Theil des sinnreichen Verfahrens zur industriellen Herstellung des Indigos aus dem Naphtalin bildet.

Sulfosäuren.

Nach der ausserordentlich intensiven experimentellen Thätigkeit, welche die Untersuchung der Amine erforderte, tritt nach dem Jahre

¹⁾ Diese Berichte 17, 1406 [1884].

²⁾ Diese Berichte 17, 1920 [1884].

³⁾ Diese Berichte 16, 558 [1883].

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1433 [1886].

⁵⁾ Diese Berichte 18, 2734 [1885].

1851 für Hofmann eine weniger fruchtbare Periode von etwa 5 Jahren ein, in welcher seine Zeit offenbar durch die mühseligen Vorbereitungen für die erste Weltausstellung zu London und die später folgende zu Paris, sowie durch die steigenden Anforderungen des praktischen Unterrichts im Laboratorium in Anspruch genommen war. Während dieses Zeitraumes begegnen wir nur einigen kleineren Publicationen, unter welchen die in Gemeinschaft mit Buckton ausgeführte Arbeit »über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide, mit Bemerkungen über die copulirten Sulfosäuren« am meisten Beachtung verdient¹⁾. In der Absicht, aus den Nitrilen durch Abspaltung von Ammoniak und Kohlenoxyd Alkohole zu regeneriren, behandelten sie das Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure und erhielten dabei die schon von Liebig entdeckte Methensäure, welche man heute Methandisulfosäure nennt und mit der Formel $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ ausstattet. Dieselbe Verbindung entsteht noch leichter durch die gleiche Behandlung des Acetamids. Analoge Körper lieferte das Propionitril und das Butyramid. Bei der gleichen Behandlung des Benzonnitrils entstand gleichzeitig die schon von Mitscherlich und Fehling untersuchte Schwefelbenzoësäure (Sulfobenzoësäure) und die noch unbekanntere Disulfobenzolsäure (Benzoldisulfosäure). Ebenso liess sich die Sulfanilsäure durch weitere Behandlung mit der rauchenden Schwefelsäure in die Disulfanilsäure (die heutige Amidobenzoldisulfosäure) verwandeln. Im Anschluss an diese Resultate haben dann Hofmann's Schüler Zervas und Duppa die Sulfosäuren der Anis- und der Salicyl-Säure hergestellt.

Bei der erstaunlich grossen Anzahl von experimentellen Problemen, welche Hofmann in Angriff genommen und auch meistens gelöst hat, wäre es kaum begreiflich, wenn ihm nicht in einzelnen Fällen das gewohnte Glück versagt hätte. Den alten Satz: »Quandoque bonus dormitat Homerus« kann man vielleicht anwenden auf seine Arbeit über die Insolinsäure²⁾, eine Verbindung, welche er aus roher Cuminsäure durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielt, welche aber wahrscheinlich nichts Anderes war, als unreine Terephtalsäure, und jedenfalls als chemisches Individuum später nicht mehr anerkannt worden ist. Auch die Versuche über das Thialdin³⁾ bei welchen ein Jodhydrat der Base erhalten wurde, ergaben bezüglich der Constitution derselben nur ein negatives Resultat, insofern sie den Beweis lieferten, dass die behaupteten nahen Beziehungen zwischen Thialdin und Leucin nicht existiren.

Allylverbindungen.

Mit dem Jahre 1856 beginnt der Strom Hofmann'scher Entdeckungen wieder reichlich zu fliessen. Das bekunden zunächst zwei

¹⁾ Ann. d. Chem. 100, 129 [1856].

²⁾ Ann. d. Chem. 97, 197 [1856].

³⁾ Ann. d. Chem. 103, 93 [1857].

grössere Untersuchungen, welche er gemeinschaftlich mit seinem Freunde Auguste Cahours ausführte. Die Erste ¹⁾ betrifft den Allylkohol und seine Derivate. Allylverbindungen kannte man damals schon in reichlicher Zahl, so die Acrylsäure, ferner das Acrolein von Redtenbacher, dann das Knoblauchöl und Senföl, deren Beziehungen zu den Körpern der Acrylreihe durch die Versuche von Will und Wertheim festgestellt waren, ferner die drei Halogenallyle, von welchen die Chlor- und Brom-Verbindung einerseits von Cahours, andererseits von Reynolds und Hofmann und die Jodverbindung endlich von Berthelot und de Luca aus Glycerin und Jodphosphor dargestellt waren. Auch die Synthese des Allylsenföls war bereits von den beiden zuletzt genannten Forschern, sowie gleichzeitig von Zinin mit Hülfe des Halogenallyls realisirt worden. »Es blieb nunmehr nur noch übrig«, wie Cahours und Hofmann sich ausdrückten, »diesem Gebäude den Schlussstein aufzusetzen. Es war der Alkohol aufzufinden, der den Mittelpunkt der Allylkörper bildet, wie der Weinalkohol der Mittelpunkt der zahlreichen Aethylverbindungen ist, welche die letzten Jahrzehnte in's Leben gerufen haben.« Das gelang durch die Auffindung des Allylkohols, welcher aus dem Allyljodid auf dem Umwege über den Oxalsäureester gewonnen wurde. Auf ähnliche Art, mit Hülfe des Benzoësäure- und Essigsäure-Esters hatte gleichzeitig Zinin, wie Butlerow in dessen Nekrolog ²⁾ erwähnt, den Alkohol dargestellt. Doch seine 1855 erschienene Abhandlung ist offenbar Hofmann und Cahours nicht bekannt gewesen, als sie anfangs 1856 die erste Mittheilung von ihrer Entdeckung in den Proc. Roy. Soc. machten. Zudem hat Zinin angesichts ihrer ausführlichen Publication auf die Fortsetzung seiner Versuche verzichtet.

Neben dem Allylkohol findet man in der inhaltreichen Abhandlung von Hofmann und Cahours noch eine ganze Reihe neuer Allylverbindungen, so die Ester des Alkohols, die drei Allylamine nebst der quaternären Ammoniumverbindung, den Allyl- und Diallyl-Harnstoff, welch' Letzterer sich als identisch mit dem Sinapolin erwies, ferner das Allylmercaptan und die Allylschwefelsäure, endlich das künstliche Schwefelallyl, welches alle Eigenschaften des natürlichen Knoblauchöls zeigte.

Die Arbeit über den Allylkohol mag wohl zum Theil durch die bequeme Gewinnung des Allyljodids aus dem Glycerin veranlasst worden sein, aber sie stand doch auch andererseits in Zusammenhang mit älteren Versuchen von Hofmann. Schon im Jahre 1849 hatte Capt. Reynolds auf seine Veranlassung die Zersetzung des Amylkohols durch die Wärme studirt und dabei das Propylen (damals Methaceten genannt) aufgefunden ³⁾. Die Combination dieses Kohlenwasserstoffs

¹⁾ Ann. d. Chem. 102, 285 [1857]. ²⁾ Diese Berichte 14, 2904 [1881].

³⁾ Ann. d. Chem. 72, 119 [1849].

mit Chlor und Brom und die Zerlegung der hierbei entstehenden Dibromide mit Alkali führte ihn zur Entdeckung des Allylbromids und Allylchlorids¹⁾. Ganz ähnliche Resultate erhielt Hofmann selbst bei der Zersetzung der Valeriansäure in der Glühhitze²⁾, wobei ebenfalls in reichlicher Menge Propylen gebildet wird. Der Versuch war von ihm in der Absicht angestellt worden, durch blossе Abspaltung von Kohlensäure einen Kohlenwasserstoff C_8H_{10} (jetzt C_4H_{10}), das spätere Butan, zu gewinnen. Trotz des Misserfolges benutzte er die Gelegenheit, um in die damals gerade sehr lebhaftē Discussion über die Natur der Kohlenwasserstoffe einzugreifen, welche kurz vorher von Kolbe durch Elektrolyse der organischen Säuren und von Frankland aus den Alkyljodiden mit Zink bereitet worden waren und von ihren Urhebern für die freien organischen Radicale gehalten wurden. Er bekennt sich dabei zu der uns jetzt geläufigen Ansicht von Gerhardt, dass die betreffenden Kohlenwasserstoffe nur Homologe des Grubengases seien, dass dem entsprechend ihre Formel verdoppelt werden müsse, worauf insbesondere auch die Differenzen in den Siedepunkten nach der Regel von Kopp hinweisen, und er kommt sogar auf den Gedanken, das Jodamyl mit dem Zinkäthyl zusammenzubringen, um aus verschiedenen Radicalen einen Kohlenwasserstoff aufzubauen. Der Versuch ist allerdings missglückt, aber wohl nur deshalb, weil die Bedingungen nicht ganz richtig getroffen waren. Denn bald nachher zeigte Brodie, angeregt durch die Hofmann'schen Betrachtungen, dass Jodäthyl und Zinkäthyl thatsächlich in dem gewünschten Sinne unter Bildung von Diäthyl mit einander reagiren³⁾, und vier Jahre später gelang es endlich auch Wurtz, nach der modificirten Frankland'schen Synthese das Aethyl-Amyl zu erzeugen.

Phosphine.

Ebenfalls in Gemeinschaft mit A. Cahours hat Hofmann den ersten Theil seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Phosphorbasen ausgeführt, über welche die erste Mittheilung 1855 in den Comptes rendues 41, 831 und die ausführliche Publication gleichzeitig in den Philosophical Transactions, sowie in den Ann. d. Chem. 104, 1—39 [1857], erschien. Schon 10 Jahre früher hatte Paul Thénard durch Einwirkung von Chlormethyl auf Phosphorcalcium mehrere Verbindungen des Phosphors mit dem Methyl dargestellt, von denen wir die eine jetzt Trimethylphosphin nennen, während die zweite, dem flüssigen Phosphorwasserstoff entsprechende, heute die Formel $P_2(CH_3)_4$ führt. Die Versuche Thénard's, »obgleich an sich unvollständig, bieten deshalb ein besonderes Interesse, weil zu jener

¹⁾ Ann. d. Chem. 77, 114 [1851].

²⁾ Ann. d. Chem. 77, 161 [1851].

³⁾ Ann. d. Chem. 78, 168 [1851].

Zeit ausser Kakodyl noch keine Verbindung eines Alkoholradicals mit einem Elemente der Stickstoffgruppe oder mit einem Metall bekannt, und weil selbst Kakodyl noch nicht als Methylverbindung erkannt war. Die von Thénard bei diesen Versuchen zuerst angewandte Reaction hat seitdem, mehr oder weniger modificirt, die Entdeckung einer grossen Anzahl höchst merkwürdiger Verbindungen der Alkoholradicale ermöglicht ¹⁾«.

Aber diese Forschungen erregten, wie Hofmann und Cahours sich äussern, »zur Zeit ihrer Veröffentlichung kaum das Interesse, welches sie beanspruchen durften. Es waren nur wenige Thatsachen bekannt, an welche sich die neuen Resultate naturgemäss anlehnen konnten. Es bedurfte in der That der Entdeckung der Ammoniakbasen, um die ausserordentliche Tragweite der Versuche über die Phosphorkörper in ein klares Licht zu stellen«. Inzwischen waren aber auch bereits die Trialkylderivate des Antimons durch Loewig und Schweizer aufgefunden und im Anschluss daran die quaternären Tetramethylstibonium- und die entsprechenden Tetraäthylarsoniumverbindungen von Landolt, sowie die Tetramethylarsoniumverbindungen von Cahours und Riche entdeckt worden. Nach Allem konnte man mit Sicherheit annehmen, dass sich bei richtig gewählter Methode auch analoge Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs würden erhalten lassen.

Cahours und Hofmann verbanden sich zu dem Zweck während eines längeren Aufenthaltes, den der Erstere in London genommen hatte, und folgten dabei zunächst der Methode von Thénard, indem sie Jodmethyl mit Phosphornatrium combinirten. Obschon es hierbei gelang, die Bildung von Trimethylphosphin und Tetramethylphosphoniumjodid festzustellen, so verliessen sie doch wegen der Schwierigkeit der Ausführung bald dieses Verfahren und ersetzten es durch ein anderes, bei welchem Phosphortrichlorid und Zinkalkyl in Wechselwirkung gebracht wurden. Das für die orientirenden Versuche nöthige Zinkäthyl wurde ihnen, wie Armstrong erzählt, von dem Entdecker dieses Stoffes, von Frankland selbst, geliefert. Mit Hülfe der neuen Reaction gelang es leicht, die tertiären Phosphine in reichlicher Quantität und reinem Zustand zu gewinnen. Trimethyl- und Triäthylphosphin bilden den Gegenstand der speciellen Untersuchung. Sie präsentiren sich, wie man erwartet hatte, als ausgeprägte Basen, bekunden aber auch die chemische Verwandtschaft des Phosphors in dem Verhalten gegen Sauerstoff, Schwefel und Halogen, mit welchen sie sich leicht verbinden. Analog den tertiären Aminen vereinigen sie sich endlich energisch mit den Jodalkylen zu quaternären Phosphoniumverbindungen, und diese zeigen wiederum mit den Ammoniumkörpern eine so ausserordentliche Analogie, dass der einzige bemerkens-

¹⁾ Kékulé, Lehrbuch der organ. Chem. Bd. I, 467.

werthe Unterschied bei der trocknen Destillation zu Tage tritt, durch welche die Phosphoniumverbindungen nicht tertiäres Phosphin, sondern dessen Oxyd liefern.

Die Phosphine zeichnen sich bekanntlich durch ihren starken und widerwärtigen Geruch aus, welcher selbst von einem so widerstandsfähigen Experimentator wie Hofmann als lästig empfunden wurde. Um so überraschender ist die Beobachtung, dass der Geruch des reinen Triäthylphosphins in stark verdünntem Zustand die grösste Aehnlichkeit mit dem der Hyacinthe hat. Das war die Veranlassung, die Phosphorbase in diesen Blumen selbst aufzusuchen, und die humoristische Beschreibung des Versuches verdient als liebenswürdige chemische Anekdote mit Hofmann's eigenen Worten hier angeführt zu werden: »Der Hyacinthengeruch der verdünnten Phosphorbase ist so auffallend, dass ich eines Morgens in meinem Laboratorium einen ungeheueren Korb mit Hyacinthenblüthen vorfand, das Geschenk einer mir befreundeten Dame, welche, meinen Arbeiten ein freundliches Interesse schenkend, zu der Ueberzeugung gekommen war, dass die Hyacinthen Triäthylphosphin enthalten müssen. Im Interesse der Wissenschaft war der ganze Flor des Gartens unbarmherzig gefallen. Des Spasses halber liess ich die Blumen destilliren, und ich bedauere nur, dass die Vermuthung der gütigen Geberin, die mir eine so hübsche Entdeckung zuwenden wollte, sich nicht bestätigt hat. Die Hyacinthen enthalten kein Triäthylphosphin.«

Am Schlusse ihrer gemeinschaftlichen Abhandlung geben Hofmann und Cahours einen Ueberblick über die neu dargestellten Verbindungen und einen Vergleich mit den entsprechenden Körpern der Stickstoff-, Arsen- und Antimon-Reihe. Sie betonen dabei die überraschende Aehnlichkeit der Körper vom Ammoniumtypus, welche namentlich bei den Oxyden so gross ist, dass man in ihnen schwerlich so verschiedene Elemente wie Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen vermuthen sollte. In der Folgezeit haben die beiden Forscher die Untersuchung der Phosphorbasen getrennt fortgesetzt, und von Hofmann's energischer Verfolgung des Gegenstandes geben nicht weniger als 12 Mittheilungen an die Royal Society Kunde, welche schliesslich in einer umfangreichen Abhandlung »Contributions to the history of the Phosphorus Bases«¹⁾ zusammengefasst sind. Dieselben enthalten neben einer erstaunlichen Menge von chemischen Beobachtungen auch eine grosse Anzahl von krystallographischen Messungen, welche nicht weniger als 22 neue Individuen betreffen, und welche sämmtlich von Hofmann's Freund, dem ausgezeichneten italienischen Ingenieur und Krystallographen Quintino Sella ausgeführt wurden. Der plötzliche Abbruch dieses wissenschaft-

¹⁾ Philos. Transact. 1860, 408—533 und Ann. d. Chem. Suppl. I, 1—61 [1861].

lichen Zusammenwirkens beider Männer, welcher durch den Eintritt von Sella in das Ministerium zu Turin herbeigeführt wurde, ist von Hofmann mit köstlichem Humor in dem herrlichen Nekrolog erzählt worden, den er dem Freunde gewidmet hat.

Unter den chemischen Beobachtungen findet man eine verbesserte Darstellung des Triäthylphosphins und eine ausführliche Beschreibung seiner Metamorphosen. Von dem früher nur in unreinem Zustand erhaltenen Triäthylphosphinoxyd werden die Eigenschaften genauer bestimmt und insbesondere auch die Dampfdichte nach einer neuen Methode, d. h. durch Wägung des verdrängten Quecksilbers, ermittelt. Dasselbe Oxyd liefert mit Jodzink eine krystallisirte Verbindung, die merkwürdiger Weise gegen überschüssige Säure beständig ist, und wird ferner durch Salzsäure in ein eigenthümliches Oxychlorid verwandelt. Das dem Oxyd entsprechende Sulfid entsteht nicht allein durch directe Vereinigung von Base und Schwefel, sondern auch durch Einwirkung des Schwefelstickstoffs oder des Aethylmercaptans bei Gegenwart von Sauerstoff. Bemerkenswerth ist ferner der grosse Unterschied in der Stabilität von Oxyd und Sulfid, von denen das Erstere sogar ohne Veränderung über Natrium destillirt werden kann. Das merkwürdigste von allen Derivaten des Triäthylphosphins aber ist das prächtig krystallisirende Product, welches sich beim Zusammenbringen mit Schwefelkohlenstoff bildet und die Zusammensetzung $(C_2H_5)_3P.CS_2$ hat. Seine Bildung ist charakteristisch sowohl für das tertiäre Phosphin wie für den Schwefelkohlenstoff, und Hofmann hat die Reaction, welche weit empfindlicher ist, als die früher gebrauchte L u c k'sche Methode wiederholt benutzt, um den Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase oder im natürlichen Senföl zu erkennen¹⁾. Die rothe Schwefelkohlenstoffverbindung zeichnet sich durch Unbeständigkeit aus, denn sie wird schon durch Silberoxyd in das Triäthylphosphinsulfid verwandelt, und dieses entsteht auch als Hauptproduct, neben dem Oxyd und Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat, beim Kochen mit Wasser.

Aehnlich dem Schwefelkohlenstoff verbinden sich die Senföle überraschend leicht mit dem Triäthylphosphin, wodurch dieses sich von dem Triäthyl-Stibin und -Arsin scharf unterscheidet. Um so merkwürdiger ist es, dass die Isocyanate sich nicht mit dem Phosphin vereinigen, wohl aber unter seinem Einfluss polymerisirt werden, eine Beobachtung, welche später durch Hofmann bei weiteren Versuchen mit den Cyanaten verwerthet wurde.

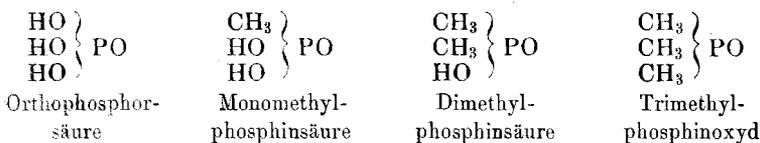
Da die Anwendung der Zinkalkyle für die Bereitung der Phosphine kostspielig und trotz des glatten Verlaufes der Reaction ziemlich unbequem war, so hat später Hofmann für ihre Gewinnung einen anderen Weg, »die directe Substitution der Alkoholradicale für

¹⁾ Diese Berichte 13, 1732 [1880].

den Wasserstoff im Phosphorwasserstoff¹⁾, eingeschlagen. Er erreichte dies durch Einwirkung von Alkohol bei höherer Temperatur in verschlossenen Gefässen auf das Jodphosphonium, welches inzwischen durch das treffliche Verfahren von A. Baeyer leicht zugänglich geworden war. Trotz wechselnder Versuchsbedingungen entstanden aber auch bei diesem Process ausschliesslich tertiäre Phosphine und quaternäre Phosphoniumverbindungen.

Aber unmittelbar nachher sollte die zähe Ausdauer, mit welcher Hofmann das Problem verfolgte, durch die Auffindung der primären und secundären Phosphorbasen belohnt werden. Das gelang durch eine Modification der zuletzt erwähnten Methode, durch Einwirkung von Alkyljodid auf Jodphosphonium bei Gegenwart eines Metalloxyds, z. B. des Zinkoxyds²⁾. Unter diesen Bedingungen entstehen nur primäre und secundäre Basen, welche sich leicht von einander trennen lassen, da die Salze der Ersteren schon durch Wasser zerlegt werden. Den zuerst dargestellten Aethylbasen folgen bald die Methylverbindungen³⁾, dann die Propyl-, Butyl- und Amyl-Derivate⁴⁾. Begrifflicher Weise liess die Methode im Stich, als sie auf die Halogen-derivate des Benzols übertragen wurde; dagegen war sie brauchbar für das viel leichter reagirende Benzylchlorid und führte zur Gewinnung von Benzyl- und Dibenzyl-Phosphin.⁵⁾

Bei der Bestimmung des Phosphors in den Phosphinen nach dem Verfahren von Carius ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten, weil die vollständige Verbrennung der Producte nur bei extrem hoher Temperatur eintrat. Die Erklärung dieser Erscheinung fand Hofmann in der Bildung von sehr beständigen Säuren, welche aus den primären und secundären Phosphinen durch die Wirkung der Salpetersäure entstehen. Ausführlich untersuchte er die Methylverbindungen, welche Monomethyl- und Dimethyl-Phosphinsäure genannt wurden. Ihre Beziehungen zum Trimethylphosphinoxyd und zur Orthophosphorsäure wurden durch die noch heute gebrauchten Formeln:



veranschaulicht, woraus sich der vollkommene Parallelismus mit der Orthoarsensäure, der Arsenmonomethylsäure, der Kakodylsäure und dem Trimethylarsinoxyd ergab. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid gelang es, ganz entsprechend jenen Formeln, in der Monomethylphosphinsäure zwei und in der Dimethylverbindung ein

¹⁾ Diese Berichte 4, 205, 372 [1871].

²⁾ Diese Berichte 4, 430 [1871].

³⁾ Diese Berichte 4, 605 [1871].

⁴⁾ Diese Berichte 6, 292 [1873].

⁵⁾ Diese Berichte 5, 100 [1872].

Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, d. h. die den Säuren entsprechenden Chloride $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{PO}$ bezw. $(\text{CH}_3)_2\text{ClPO}$ zu gewinnen¹⁾.

Aehnlich dem Sauerstoff addirt sich auch der Schwefel sehr leicht an primäre und secundäre Phosphine, und dabei entstehen ebenfalls saure Producte, deren gemeinschaftlich mit F. Mahla ausgeführte Untersuchung Hofmann bis in die letzten Tage seines Lebens beschäftigt hat. Die betreffende Abhandlung, welche erst nach seinem Tode erschien, führt den Titel: »Ueber die Diäthylthiophosphinsäure, deren Salze und Derivate« und giebt eine genaue Schilderung der aus Diäthylphosphin und Schwefel unter heftiger Erwärmung entstehenden Säure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS.SH}^2)$.

Wenn auch seit den Hofmann'schen Untersuchungen die Kenntniss der organischen Phosphorverbindungen, besonders der aromatischen Glieder, durch die ausgedehnten Arbeiten von Michaelis und seinen Schülern eine erhebliche Erweiterung erfahren hat, so war doch schon durch die Ersteren sowohl der Parallelismus der Phosphor- und Stickstoff-Verbindungen, wie auch der Unterschied, welcher durch die spezifische Affinität der beiden Elemente herbeigeführt wird, in allen wesentlichen Punkten klargelegt.

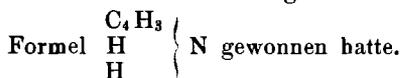
Polyamine.

Den umfassenden Versuchen über die Phosphorbasen, bei denen man zweifelhaft sein kann, ob die zähe Ausdauer in der Verfolgung klar erkannter theoretischer Ziele oder die Geschicklichkeit in der Ueberwindung experimenteller Widerwärtigkeiten mehr zu bewundern ist, schliesst sich bald eine Arbeit von ähnlichem Charakter, die ausgedehnte Untersuchung der Polyamine, an. Nicht weniger als 24 Abhandlungen, welche unter dem Titel »Notes of researches on the Polyammonias« 1858—1863 in den Proceedings of the Royal Society erschienen, sind diesem Gegenstande gewidmet. Die Anregung zur Betretung dieses Gebietes erhielt Hofmann vorzüglich durch die classischen Arbeiten von M. Berthelot über das Glycerin und durch die ebenbürtige Entdeckung des Glykols durch Wurtz.

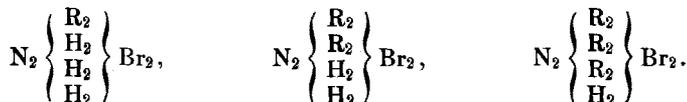
Bei der vollkommenen Analogie, welche diese mehrwerthigen Alkohole mit dem Holzgeist und dem Spiritus zeigten, konnte man kaum daran zweifeln, dass auch den einfachen Alkoholbasen mehrwerthige Polyamine entsprechen würden, und die synthetische Gewinnung derselben war um so sicherer zu erwarten, weil die in der Natur weit verbreiteten Alkaloide nach ihrer Zusammensetzung grösstentheils als derartige Doppelbasen aufgefasst werden mussten. Allerdings schien der Weg, den man für diesen Zweck nach dem Muster der Hofmann'schen Aminsynthese zunächst in Aussicht nehmen konnte, d. h. die Einwirkung des Ammoniaks auf die Halo-

¹⁾ Diese Berichte 6, 306 [1873]. ²⁾ Diese Berichte 25, 2436 [1892].

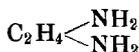
genverbindungen der Olefine, nicht zum Ziele zu führen. Denn Cloëz, welcher denselben schon im Jahre 1853 betrat, hatte durch Behandlung von Aethylenbromid mit Ammoniak drei Körper erhalten, welche er Formyliak, Acetyliak und Propyliak nannte und als Monamine mit den Formeln C_2H_3N , C_4H_5N und C_6H_7N betrachtete. Noch weniger ermuthigend waren die Resultate von Natanson, welcher fast gleichzeitig aus dem Aethylenchlorid durch die Wirkung des Ammoniaks das sogenannte Acetylamin mit der vermeintlichen



Aber der klareren theoretischen Einsicht und der grösseren experimentellen Geschicklichkeit Hofmann's gelang bald nach dem Angriff des Problems der Beweis, dass alle diese Körper Diammoniumverbindungen der Aethylenreihe sind und als Mono-, Di- und Tri-Aethylendiamine aufgefasst werden müssen. Er gab dieser Ansicht schematisch Ausdruck durch folgende Formeln der bromwasserstoffsauren Salze:



Mit diesen Ausführungen stiess er allerdings auf den energischen Widerspruch von Cloëz, und es war eine scharfe experimentelle Kritik der gegnerischen Behauptungen nöthig, um die neue Formel des Aethylendiamins, auf welches sich die Discussion concentrirte und für welches Cloëz die Formel eines Monamins und den Namen Acetenamin reclamirte, zur Anerkennung zu bringen. »Nur wenige Fachgenossen, denen heute das Aethylendiamin und das Diäthylendiamin bei ihren Forschungen dient, erinnern sich noch, dass es einer langen Controverse mit Hrn. Cloëz bedurfte, um diesen beiden Körpern die Anerkennung der Stellung zu verschaffen, welche sie heute in dem System der organischen Verbindungen unbestritten einnehmen.« Mit diesen Worten erinnert Hofmann selbst in dem Nekrolog, welchen er seinem damaligen Assistenten Peter Griess widmete, an den Aufwand von Mühe, welcher erforderlich war, um heutzutage selbstverständliche Auffassungen in der Wissenschaft zu begründen. In der That sind die jetzt gebräuchlichen Formeln für die obigen drei Basen:



Aethylendiamin



Diäthylendiamin

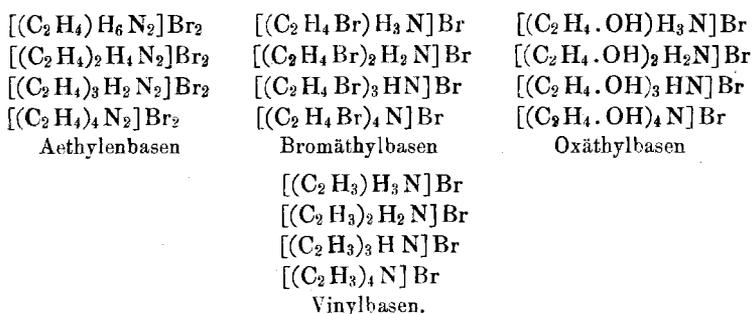


Triäthylendiamin

nichts Weiteres, als eine Umbildung der Hofmann'schen Schreibweise im Sinne der Structurchemie.

Selbstverständlich reagiren die Producte alle wieder mit Jodmethyl, und dieses Reagens kann hier ebenso wie bei den Monaminen für die Ermittlung des substituierbaren Wasserstoffs gebraucht werden. Andererseits ist die Bildung der Polyamine aus dem Aethylenbromid nicht beschränkt auf das Ammoniak, sondern gelingt ebenso leicht mit dem Anilin und dem Aethylamin, wobei dann gemischte Polyamine resultiren. Wie mannichfaltig der Vorgang sich gestalten kann, zeigt die lange Reihe der Verbindungen, welche gleichzeitig Aethyl und Aethylen enthalten, und es genügt die Aufzählung der Namen Aethylendiäthylamin, Diäthylendiäthylamin, Diäthylentriäthylamin, Triäthylentriäthylamin, ferner Teträthyltetrammoniumtetrabromid, Hexäthylenteträthyltetrammoniumtetrabromid oder Triäthylenoctäthyltetrammoniumbromid, um eine Vorstellung von der Arbeit zu geben, welche die Auffindung ihrer Besitzer erfordert hat. Damit ist aber das Kapitel noch keineswegs erschöpft, denn durch Combination des Trimethylamins mit dem Aethylenbromid werden auch noch bromhaltige oder partiell ungesättigte quaternäre Ammoniumverbindungen gewonnen.

Eine zusammenfassende Darstellung seiner Resultate hat Hofmann leider nicht gegeben. Die beste Uebersicht darüber gewährt noch eine Notiz, welche er der Berliner Academie im October 1860 übersandte (Monatsberichte 1861, S. 522), und welche auch dadurch bemerkenswerth ist, dass er sich darin bereits der jetzt gebräuchlichen Atomgewichte bedient. Die Wechselwirkung zwischen dem Aethylenbromid und den Monaminen kann nach dem dort gegebenen Resumé vier Reihen von Producten liefern, deren Bromide in der folgenden Zusammenstellung wiedergegeben sind:



Mit dem Triäthylamin war es thatsächlich gelungen, alle vier durch die Theorie vorhergesehenen Combinationen zu gewinnen. Durch abermalige Combination der bromhaltigen Basen mit Ammoniak war ferner die Möglichkeit zum Aufbau noch höherer Systeme gegeben.

Aber bei der immer weiter gehenden Verwickelung der Erscheinungen musste schliesslich auch die Geduld des eifrigsten Experimentators erlahmen, und so wird man nicht überrascht sein über

folgendes Geständniss Hofmann's: »Ich wage kaum die Hoffnung, dass es mir gelingen werde, die vielverschlungenen Pfade, welche verlockend, aber auch verwirrend dieses Gebiet durchziehen, nach allen Richtungen zu erforschen. Langsam nur folgt der unerbittliche Versuch dem Fluge leicht beschwingter Theorie. Der Anfang ist gleichwohl gemacht, und schon habe ich die Reihe dreiatomiger Basen gewonnen, unter denen das Diäthylentriamin als besonders bemerkenswerth hervortritt«¹⁾. Diese Base, das erste dreisäurige Ammoniak, bildet eine Reihe prachtvoller Salze von der Formel $[(C_2H_4)_2H_8N_3]^mCl_3$. Sie ist neben Triäthylentriamin in der von 200 — 220° siedenden Fraction des Basengemisches enthalten, welches aus Ammoniak und Aethylenbromid entsteht. Beide Verbindungen sind stark alkalische Flüssigkeiten und unterscheiden sich von den Diaminen durch die geringere Affinität zum Wasser.

In späterer Zeit ist Hofmann noch mehrmals auf die Aethylenbasen zurückgekommen. Nachdem G. Krämer in den Nebenproducten der Chloralfabrication Aethylenchlorid nachgewiesen hatte, benutzte er dieses billige Material, um sie in grösserem Maassstabe darzustellen und zahlreiche neue Derivate des Aethylendiamins zu gewinnen²⁾. Bald darauf folgte die Beschreibung des Propylen-diamins³⁾, bei welchem nochmals auf die Fähigkeit dieser Basen, sehr stabile Hydrate zu bilden, hingewiesen wird. Dem Diäthylendiamin endlich und dem Triäthylentetramin widmete er 17 Jahre später noch eine eingehende Untersuchung⁴⁾. Die Veranlassung dazu gab das Erscheinen des Piperazins, welches von der Schering'schen Fabrik aus dem Diphenyldiäthylendiamin durch Nitrirung und nachträgliche Spaltung mit Alkali gewonnen und als Mittel gegen die Gicht in den Handel gebracht wurde. Aus dem genauen Vergleich dieses Productes mit dem reinen Diäthylendiamin ergab sich ihre völlige Identität, und der gleiche Beweis wurde bald nachher von Hofmann auch für das sogenannte Aethylenimin geführt, welches Ladenburg aus dem salzsauren Aethylendiamin durch Erhitzen erhalten hatte. Zu demselben Resultat waren gleichzeitig mit ihm Majert und Schmidt gelangt⁵⁾.

Nachdem so zwei Basen, die man vielleicht etwas voreilig als neue Individuen proclamirt hatte, glücklich wieder ausser Cours gesetzt waren, schien es an der Zeit, das gleiche Schicksal den dafür gewählten Namen zu bereiten, und das besorgt Hofmann am Schlusse seiner letzten Mittheilung über die Aethylenbasen⁶⁾ durch die humo-

¹⁾ Monatsberichte der Berl. Academie 1861, 527.

²⁾ Diese Berichte 4, 666 [1871] und 5, 240 [1872].

³⁾ Diese Berichte 6, 308 [1873].

⁴⁾ Diese Berichte 23, 3297 und 3711 [1890].

⁵⁾ Diese Berichte 23, 3718 [1890]. ⁶⁾ Diese Berichte 23, 3723 [1890].

ristische Bemerkung, welche für ähnliche Fälle als Muster dienen kann: »Das Diäthylendiamin hat das Schicksal gehabt, wiederholt umgetauft zu werden. Die neuen Namen wollen mir nur wenig gefallen. Ich möchte glauben, dass es sich empfiehlt, demselben seinen alten, ehrlichen Namen zurückzugeben. Durch eine solche Zurückerstattung wird die Stellung der Base im System unzweifelhaft gekennzeichnet und seine Lösekraft für Harnsäure nicht vermindert.«

Den tertiären Aminen entsprechend liess sich auch das Triäthylphosphin mit dem Aethylenbromid combiniren. Aus der stattlichen Reihe der hierbei entstehenden Producte mag der Curiosität halber nur das Hexäthyläthylendiphosphoniumbromid angeführt sein¹⁾.

Die Kenntniss der Aethylenbasen musste, wie leicht begreiflich, alsbald den Wunsch wachrufen, analoge Producte der aromatischen Reihe zu erzeugen. Obschon ein bequemer Weg dahin in der Reduction der Dinitrokörper sich darzubieten schien, so waren doch die ersten derartigen Versuche nicht besonders erfolgreich gewesen. Zwar hatte schon Zinin lange vor der Kenntnis der Aethylenbasen das Dinitronaphtalin völlig reducirt, aber der dabei entstehenden Base, dem sogenannten Seminaphtylidin, nur den halben Kohlenstoffgehalt des Naphtalins zugeschrieben. Ein ähnliches Umwandlungsproduct des Dinitrobenzols, welches er aber nur im unreinen Zustande erhielt, wurde dementsprechend als Semianilin mit der Formel C_6H_4N betrachtet. Es bedurfte deshalb eines Zufalles, um Hofmann auf diese Reaction, welche ihm von der Untersuchung des Nitranilins her wohl bekannt war, wieder aufmerksam zu machen. Das geschah von Seiten der jungen Industrie des Anilins.

Aus den Anilinwerken von Ch. Collin und Coblenz in Paris wurde ihm nämlich eine schön krystallisirte Base zur Verfügung gestellt, welche sich als Toluyldiamin zu erkennen gab. Ihre Gewinnung aus dem Dinitrotoluol durch Reduction mit Eisen und Essigsäure hatte dann naturgemäss den gleichen Versuch bei dem Dinitrobenzol zur Folge, und ihm verdanken wir die genauere Kenntniss des *m*-Phenylendiamins²⁾. Diesem schloss sich endlich ein Jahr später das *p*-Phenylendiamin an, welches auf die gleiche Art aus dem von Arppe entdeckten isomeren Nitranilin gewonnen wurde, und welches sich durch den leichten Uebergang in Chinon auszeichnete³⁾.

Amidine und Guanidine.

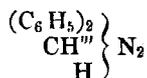
Nach den ausserordentlichen Erfolgen, welche mit dem Halogenmethyl bei der Synthese der Ammoniakbasen erzielt worden waren, lag es nahe, auch die halogenreicheren Derivate des Grubengases in den Kreis der Untersuchung hineinzuziehen, und der erste derartige

1) Proc. Roy. Soc. 9, 651 [1859].

2) Proc. Roy. Soc. 11, 518 [1861].

3) Proc. Roy. Soc. 12, 639 [1863].

Versuch Hofmann's findet sich bereits in der zweiten Note über die Polyamine aus dem Jahre 1858. Ammoniak und Anilin wurden der Wirkung des Chloroforms unterworfen in der Erwartung, dass dabei die den dreiatomigen Alkoholen entsprechenden Triamine entstehen würden. Aber das Resultat war beim Ammoniak negativ, und das Experiment führte auch bei dem Anilin nur zu einer einsäurigen Base, welche den Namen Diphenylformyldiamin und die Formel



erhielt¹⁾. Die Verbindung gehört in die jetzt recht umfangreiche Klasse von Körpern, welche wir gewohnt sind, nach dem Vorschlage von Wallach Amidine zu nennen.

7 Jahre später fand Hofmann eine neue, allgemeine Methode für die Synthese solcher Basen. Eine zufällige Beobachtung gab die Veranlassung dazu. Bei der Bereitung von Acetanilid mit Hülfe von Chloracetyl wurde als Nebenproduct eine neue Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ gefunden, und es zeigte sich, dass ihre Entstehung einer Verunreinigung des Chlorids durch Phosphortrichlorid zuzuschreiben war. Das führte dann zu dem Verfahren, die gleiche Verbindung aus einem Gemisch von Anilin mit Acetanilid oder auch mit Essigsäure durch absichtlichen Zusatz von Chlorphosphor darzustellen, und da dieses Verfahren, angewandt auf das Formanilid, eine Base lieferte, welche mit dem bereits bekannten Formyldiphenyldiamin identisch war, so besass man nun eine Methode, um ähnliche Derivate von zahlreichen anderen Säuren zu gewinnen. Als ältestes Glied der ganzen Klasse erkannte Hofmann das von Strecker aus dem Acetamid dargestellte sogenannte Acediamin²⁾, für dessen Existenz er nach dem Tode des Entdeckers gegenüber den von Tawildarow geäusserten Zweifeln energisch eingetreten ist³⁾.

Die Auffindung der zahlreichen Amidine hatte bei Hofmann Zweifel an der Zweckmässigkeit des alten Namens Formyldiphenyldiamin erweckt, und er brachte statt dessen eine andere Nomenclatur in Vorschlag, welche die aliphatischen Kohlenwasserstoffe sammt ihren Radicalen umfasste und welche jetzt allgemein gebräuchlich ist⁴⁾. Die Zahl der Kohlenstoffatome wurde in den Namen aufgenommen und der Grad der Sättigung durch die verschiedenen Endsilben »an«, »en« und »in« ausgedrückt. Daraus ergaben sich dann folgerichtig für die Radicale, mit denen man es in den Amidinen zu thun hatte, die Namen Methenyl, Aethenyl u. s. w., und noch heute werden Bezeichnungen wie Methenyldiphenyldiamin neben dem modernen Diphenylamidin benutzt.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 9, 229 [1858]. ²⁾ Ann. d. Chem. 103, 321 [1857].

³⁾ Diese Berichte 17, 1924 [1884]. ⁴⁾ Monatsber. d. Berl. Akad. 1865, 649.

Zu den Amidinen zählen bekanntlich auch die sogenannten Anhydrobasen, welche zuerst in der aromatischen Gruppe von Hofbrecker, einem Schüler Hofmann's, beobachtet¹⁾ und später aus den *o*-Diaminen durch verschiedene Prozesse gewonnen wurden. Die aliphatischen Glieder dieser Klasse verdanken wir wiederum Hofmann. Aus dem Diacetyläthylendiamin erhielt er durch blosses Erhitzen das cyclische Amidin,



welches seitdem wegen seiner harnsäurelösenden Wirkung unter dem Namen Lysidin als Heilmittel gegen Gicht empfohlen worden ist. Analoge Producte entstanden aus den Diacetylderivaten des Propylen- und des Trimethylendiamins, sowie aus den entsprechenden Benzoylkörpern²⁾.

Für die Bereitung von grösseren Mengen Formanilid, welche bei der Bearbeitung des Methenyldiphenyldiamins nöthig waren, griff Hofmann wegen der schwierigen Beschaffung der Ameisensäure zurück auf die ältere Methode, Destillation des Anilinoxalates, und da die Versuche in grösserem Maassstabe durchgeführt wurden, so benutzte er die Gelegenheit, um die Nebenproducte der Reaction zu studiren. Unter ihnen fand sich neben Diphenylcarbamid, Diphenylamin und Blausäure, allerdings nur in untergeordneter Menge, das Benzonitril, und damit war ein neues Verfahren für die Umwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren gegeben³⁾. Dasselbe wurde von ihm sofort auf das Toluidin und α -Naphtylamin übertragen und führte zur Entdeckung des bis dahin unbekanntem Naphtonitrils und der α -Naphtoësäure (Menaphtoxylsäure). Die genaue Beschreibung dieser Naphtalinderivate, unter welchen auch noch das dem Nitril entsprechende Amin, das sogenannte Menaphtylamin, erwähnt werden mag, zählt zu den ersten Mittheilungen, welche Hofmann unserer Gesellschaft machte⁴⁾. Das Verfahren für die Darstellung aromatischer Säuren ist in der Folge kaum mehr benutzt worden, wahrscheinlich, weil es in der Ausbeute zu wünschen übrig lässt, und weil bald darauf von Merz in der Einwirkung des Cyankaliums auf die Sulfosäuren eine bessere Methode zur Bereitung der Nitrile gefunden wurde.

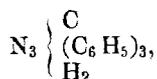
Aehnlich dem Chloroform wirkte auch der Tetrachlorkohlenstoff auf das Anilin. Neben einem rothen Farbstoff, welcher nur in geringer Menge entstand, und der, wie wir jetzt wissen, salzsaures Pararosanilin war, erhielt Hofmann eine Base $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$, welche er sofort als Analogon des Melanilins erkannte und zunächst Cyantri-

¹⁾ Diese Berichte 5, 920 [1872].

²⁾ Diese Berichte 21, 2332 [1888]. ³⁾ Ann. d. Chem. 142, 121 [1867].

⁴⁾ Diese Berichte 1, 38 [1868].

phenyldiamin, später aber mit etwas veränderter Auffassung Carbotriphenyltriamin,



nannte¹⁾. Die entsprechende Aethylverbindung, das Carbotriäthyltriamin²⁾, war nach einem ganz anderen Verfahren aus Aethylcyanat und Natriumäthylat gewonnen worden. Alle diese Basen liessen sich als Abkömmlinge des von Strecker entdeckten Guanidins betrachten, und das führte ihn zu einer neuen Synthese des Guanidins, welche derjenigen der Phenylderivate nachgebildet war. Allerdings gab die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffes auf das Ammoniak nicht das gewünschte Resultat. Dagegen wurde Guanidin erhalten, als an Stelle des Chlorkohlenstoffes das Chlorpikrin oder das Aethylorthocarbonat zur Anwendung kamen³⁾.

Der nächstfolgende Versuch auf diesem Gebiete war die Umwandlung des Guanidins in das Diphenylderivat durch Erhitzen mit Anilin⁴⁾, und eine weitere Bildung derselben Base wurde bei einer Revision der Versuche von Merz und Weith über die Entschwefelung des Sulfocarbanilids erkannt⁵⁾. Hofmann hatte diesen Schwefelharstoff früher durch Behandlung mit Quecksilberoxyd in Carbanilid übergeführt. Als an Stelle des Metalloxyds fein vertheiltes Kupfer für diesen Zweck verwandt wurde, erhielten jene beiden Forscher eine schön krystallisirte Base, welcher sie die complicirte Formel $\text{C}_{39} \text{H}_{36} \text{N}_6$ und den Namen Tricarbohexanilid zuschrieben. Dieses Product erkannte Hofmann als Triphenylguanidin, und das führte ihn weiter zu einer sehr allgemeinen, seit jener Zeit häufiger benutzten Methode, »welche in der Entschwefelung von Sulfoharstoffen bei Gegenwart von Aminen besteht, wobei der Schwefel durch das zweiwerthige Fragment des Ammoniaks NH ersetzt wird«. So gab das Sulfocarbanilid mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd ein Diphenylguanidin, welches Hofmann anfangs für isomer mit dem Melanilin hielt, bis neue Versuche von Merz und Weith ihn von der Identität beider Basen überzeugten⁶⁾.

Anilinfarben.

Nächst dem Anilin und den Ammoniakbasen hat kein Problem das Interesse und die Arbeitskraft Hofmann's so andauernd in Anspruch genommen, wie das wissenschaftliche Studium der Anilinfarben. Zwar ist er nicht der erste Entdecker derselben und ebenso wenig der Begründer ihrer technischen Verwerthung, aber nichtsdesto-

1) Proc. Roy. Soc. 9, 284 [1858].

2) Proc. Roy. Soc. 9, 281 [1858].

3) Ann. d. Chem. 139, 107.

4) Diese Berichte 1, 145 [1868].

5) Diese Berichte 2, 455 [1869].

6) Diese Berichte 7, 947 [1874].

weniger greifen seine weit ausgedehnten Beobachtungen so häufig anregend und reformatorisch in die Praxis ein, dass man keinem anderen Chemiker einen gleich grossen Einfluss auf diese glänzende Industrie zusprechen kann. Alles das im Einzelnen zu schildern, kann nicht Aufgabe dieses Berichtes sein, der ausschliesslich seiner rein wissenschaftlichen Arbeit gewidmet ist; aber es hiesse eine klaffende Lücke darin lassen, wollte man nicht des Antheils gedenken, den Hofmann an der Aufklärung der chemischen Natur dieser Farbstoffe gehabt hat.

Die von Runge entdeckte Fähigkeit des Anilins, mit dem Chlorkalk eine prächtige, wenn auch vergängliche Färbung zu liefern, war von Hofmann stets als empfindliches Mittel zur Erkennung der Base benutzt worden und hatte es ihm u. a. ermöglicht, die für die Industrie später so wichtige Anwesenheit des Benzols in dem Steinkohlentheer definitiv nachzuweisen. Andere charakteristische Färbungen der Base durch Chromsäure oder durch Salpetersäure waren durch Fritzsche und Hofmann selbst beobachtet worden¹⁾. Endlich hatte die Entdeckung des ersten praktisch verwerthbaren Anilinfarbstoffs, des sogenannten Mauveins, durch W. H. Perkin im Jahre 1856 unter den Augen von Hofmann stattgefunden. Es wird deshalb für ihn kaum eine grosse Ueberraschung gewesen sein, als er beim Erhitzen des Anilins mit Chlorkohlenstoff als Nebenproduct eine prächtig gefärbte Substanz²⁾, das heutige Pararosanilin, beobachtete, zumal schon zwei Jahre früher Natanson unter ähnlichen Bedingungen, beim Erhitzen der Base mit Aethylenchlorid eine blutrothe Färbung gesehen hatte. Indess begnügte er sich damit, auf die Existenz des Farbstoffs hinzuweisen, ohne seine Zusammensetzung festzustellen, ja selbst ohne seine Brauchbarkeit für die Zwecke der Färberei zu prüfen. Erst nachdem durch die glückliche Erfindung von Emanuel Verguin in Lyon die technische Herstellung des Fuchsin's in's Leben gerufen war und ihm sein ehemaliger Schüler Edward Chambers Nicholson eine Probe des krystallisirten Farbstoffs zur Verfügung gestellt hatte, begann die lange Reihe systematischer Untersuchungen, welche die Grundlage unserer Kenntniss dieses farbenprächtigen Kapitels bilden.

Die erste derselben erschien 1862 als zwanzigste Note über die Polyamine unter dem speciellen Titel: »On the colouring matters produced from Aniline«³⁾. Die kurze Einleitung ist der Geschichte und der rasch aufblühenden Fabrication des Farbstoffs gewidmet, wobei allerdings die sehr flüchtige und dem Autor offenbar unbekannte Beobachtung von Natanson keine Erwähnung findet. Bemerkenswerth ist die Nachricht, dass damals neben den von Verguin und Anderen

¹⁾ Ann. d. Chem. 47, 72 [1843].

²⁾ A very soluble substance of a magnificent crimson colour, Proc. Roy. Soc. 9, 284 [1858].

³⁾ Proc. Roy. Soc. 12, 2 [1862].

gefundenen Processen, welche meist durch Patente geschützt waren, auch das ursprüngliche Hofmann'sche Verfahren fabrikmässig ausgenutzt wurde. Dass ferner die schon recht verschiedenen Bildungsweisen des Rosanilins von den Meisten nur als Modification der gleichen, allgemeinen Reaction betrachtet wurden, kann uns nicht überraschen. Denn erst mit der Erkenntniss, dass es verschiedene Fuch sine giebt, und dass sie Derivate des Triphenylmethans sind, ist man zu dem Schluss gekommen, dass bei dem Hofmann'schen Process der Tetrachlorkohlenstoff nicht als blosses Oxydationsmittel wirkt, sondern als verkuppelndes Agens den Kohlenstoff für das Triphenylmethanskelett liefert.

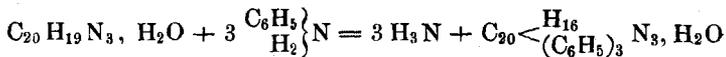
Die im Handel vorkommenden Farbstoffe, unter denen das Acetat bei den Färbern am meisten Anklang fand, waren bereits als Salze einer farblosen Base erkannt. Für dieselbe hatte Nicholson den Namen Rosein vorgeschlagen, welcher aber von Hofmann aus systematischen Gründen in das seitdem gebräuchliche Rosanilin abgeändert wurde. Die Zusammensetzung der krystallisirten Base fand Hofmann der Formel $C_{20}H_{21}N_3O$ entsprechend. Da aber bei der Salzbildung ein Molekül Wasser abgespalten wurde, so schien es richtiger, die Base selbst als ein Hydrat von der Formel $C_{20}H_{19}N_3, H_2O$ zu betrachten. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, mit ein oder drei Aequivalenten Säure, z. B. die beiden Chloride $C_{20}H_{19}N_3, HCl$ und $C_{20}H_{19}N_3, 3HCl$. Die Verbindungen vom ersten Typus sind beständig und bilden die gewöhnlichen Farbstoffe. Die sauren Salze dagegen werden schon durch Wasser oder auch durch gelindes Erhitzen in die Ersteren verwandelt. Durch nascenten Wasserstoff in saurer Lösung wird das Rosanilin unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in eine farblose Base verwandelt, welche den Namen Leukanilin erhielt, mit drei Molekülen Säure beständige Salze bildet und durch oxydirende Agentien, allerdings in unvollkommener Weise, in den Farbstoff zurückgeht, sodass ihr Verhältniss zu diesem den Beziehungen des Indigweiss zum Indigblau verglichen werden kann.

Der nächste wichtige Fortschritt betrifft die Bildung des Farbstoffs. Eine zufällige Beobachtung führt Hofmann zu der Erkenntniss, dass reines Anilin mit dem bei der Fabrication gewöhnlich gebrauchten Oxydationsmittel (Quecksilber- oder Zinn-Chlorid oder Arsensäure) kein Anilinroth liefert¹⁾. Ebenso negativ gestaltete sich der Versuch bei dem Toluidin. Dagegen gab ein Gemisch beider Basen den Farbstoff in reichlicher Quantität²⁾. Bei dem fabrikmässigen Verfahren, wo man rohes Anilin verarbeitete, war also offenbar die Beimischung des Toluidins die Ursache der Farbbildung.

Inzwischen hatte die Industrie des Rosanilins durch die Entdeckung des Anilinblaus von Girard und de Laire (1861) einen

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 12, 645 [1863]. ²⁾ Proc. Roy. Soc. 12, 647 [1863].

neuen, mächtigen Impuls erfahren, und der Process war auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus merkwürdig genug, um die Aufmerksamkeit Hofmann's alsbald zu erwecken. Die Gelegenheit, sein Interesse praktisch zu bethätigen, wurde ihm abermals von Nicholson geboten, welcher bereits erkannt hatte, dass in den Farbstoffen wiederum die Salze einer farblosen Base vorlagen. Letztere wurde von Hofmann als das Triphenylderivat des Rosanilins von der Formel $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3, H_2O$ erkannt¹⁾ und seine Entstehung durch die Gleichung:



ausgedrückt.

Die Nothwendigkeit, diese Auffassung gegen die gänzlich abweichenden Ansichten von H. Schiff zu vertheidigen, führte bald darauf zu Versuchen über das Verhalten des Anilinblaus in der Wärme. Unter den Producten der trocknen Destillation des Farbstoffs fand sich dann in reichlicher Menge eine neue krystallisirte Base, welche Hofmann als das phenylirte Anilin erkannte und dem entsprechend Diphenylamin nannte²⁾. Die nächst höhere homologe Base, das Phenyltolylamin, wurde auf die gleiche Art aus dem blauen Farbstoff erhalten, der sich beim Erhitzen von Rosanilinsalzen mit Toluidin bildet³⁾. Beiläufig mag hier erwähnt sein, dass dem Entdecker dieser Basen auch ihre Fähigkeit nicht entging, mit der Salpetersäure eine tief blaue Färbung zu liefern, welche seitdem nicht allein zur Erkennung des Diphenylamins, sondern umgekehrt auch als empfindlichste Reaction auf Salpetersäure benutzt wird. Dagegen ist die directe Synthese derselben aus Anilin bezw. Toluidin erst zwei Jahre später nach demselben Process, welcher das Anilinblau liefert, von Girard, de Laire und Chapoteaud ausgeführt worden⁴⁾.

Die Kenntniss der Zusammensetzung des Anilinblaus legte den Gedanken nahe, ähnliche Derivate des Rosanilins mit den gewöhnlichen Alkoholradicalen zu suchen, und schon E. Kopp hatte in einer längeren Abhandlung über das Anilinroth die Existenz derartiger Producte als wahrscheinlich hingestellt. Aber von der Idee bis zur praktischen Ausführung ist bekanntlich ein weiter Weg, und die Alkylrosaniline blieben ein wissenschaftlicher Traum, bis Hofmann zwei Jahre später ihre überraschend leichte Bildung aus dem Rosanilin und den Alkyljodiden auffand⁵⁾. Welchen Eindruck die prächtige Farbe der neuen Producte auf den Entdecker und wohl ebenso sehr auf alle damaligen Interessenten der Farbstoffchemie gemacht hat, kann man

1) Proc. Roy. Soc. 13, 9 und 341 [1864].

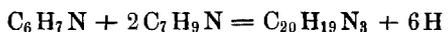
2) Ann. d. Chem. 132, 160 [1864]. 3) Ann. d. Chem. 132, 289.

4) Compt. rend. 63, 91 und Ann. d. Chem. 140, 344 [1866].

5) Proc. Roy. Soc. 13, 13 [1863].

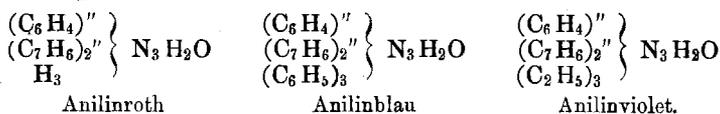
aus dem Satz schliessen, mit welchem er ihre Beschreibung einleitet: »I will not describe the pleasure, with which I observed the intense blue colour of the mixture of rosaniline with these jodides when, after a day's digestion, I took the sealed glass tubes from the boiler.« Die nähere Untersuchung beschränkte sich vorerst auf das Aethylproduct, welches als das Jodäthylat eines Triäthylrosanilins $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, C_2H_5J , aufgefasst wird. Die werthvollen Eigenschaften des Productes waren zu offenkundig und seine Darstellung zu bequem, als dass die Industrie hätte zögern können, davon Besitz zu ergreifen. In der That erschien der Farbstoff noch in demselben Jahre im Handel und hat als Hofmann's Violet den Namen des Entdeckers auch in die weiteren Kreise der Farbenconsumenten getragen. Er ist später durch andere, ähnliche Producte, zumal die Methyl-derivate, verdrängt worden, und auch seine Auffassung als quaternäres Ammoniumjodid hat im Laufe der Zeit eine Modification erfahren müssen. Zunächst aber war die Entstehung dieser Aethylbase nicht allein eine sehr werthvolle Bestätigung der Auffassung des Anilinblaus, sondern zugleich ein Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution des Rosanilins selbst.

Gelegentlich der zuvor erwähnten Controverse mit H. Schiff ist Hofmann zum ersten Male dieser Frage näher getreten. Nachdem die Bildung des Farbstoffs durch die seitdem gültige Gleichung:



interpretirt ist, zieht er aus der Zusammensetzung des Anilinblaus und der verschiedenen Anilinviolette den Schluss, »dass das Rosanilin nur drei typische Wasserstoffatome enthalte, und dass somit der Atomcomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werthe von 6 Atomen Wasserstoff in dem Triamin fungire«.

Um das schematisch zum Ausdruck zu bringen, werden folgende Formeln gebraucht:



»Allein man darf nicht vergessen, dass dies eine einfache Hypothese ist, und dass die Elementaratome in der Gruppe $C_{20}H_{16}$ auch noch in mannigfach anderer Weise geordnet sein können¹⁾.«

Trotz dieser vorsichtigen Mahnung haben sich die Formeln rasch eingebürgert und länger als ein Jahrzehnt der allgemeinen Anerkennung erfreut. Auch Hofmann selbst scheint sich durch öfteren Gebrauch mehr und mehr von der Nützlichkeit derselben überzeugt zu haben, denn wir finden alle seine zahlreichen Beobachtungen über die Alkylrosaniline im Sinne derselben interpretirt. Das gilt zunächst

¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 298 [1864].

für die ausführliche Untersuchung »über die Natur des Anilingrüns«, welche er gemeinschaftlich mit Charles Girard ausführte¹⁾. Bei der Fabrication der violetten Methylrosaniline, welche nach dem Hofmann'schen Verfahren im Grossen hergestellt wurden, entstand dieser schöne Farbstoff als Nebenproduct und kam unter dem Namen Jodgrün und später als Methylgrün in den Handel. Seine Beziehungen zu dem violetten Methylfarbstoff wurden alsbald klar erkannt. Denn das Grün ging beim Erhitzen unter Verlust von Jodmethyl in Letzteres über. Dagegen hat die Auffassung des grünen Salzes als Dijodmethylat eines Trimethylrosanilins später einer anderen Deutung weichen müssen²⁾.

Der Umstand, dass hier, sowie auch bei den übrigen Alkylderivaten des Rosanilins, einem so scharfsinnigen und gewissenhaften Experimentator wie Hofmann selbst die Feststellung der empirischen Formel nicht gelang, erklärt sich einerseits durch die ausserordentliche Schwierigkeit, diese Farbstoffe völlig zu reinigen, und andererseits durch die sehr geringen Differenzen, welche der Mehr- oder Minder-Gehalt von einem Methyl in der procentischen Zusammensetzung zur Folge hat. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die Versuche Hofmann's über ein von Hobrecker entdecktes Methyltribenzylrosanilin³⁾, sowie »über die violetten Farbabkömmlinge des Methylanilins«⁴⁾ zu betrachten.

Nachdem es der Industrie gelungen war, durch den Process von Bardy das Methylanilin im Grossen billig herzustellen und durch Oxydation desselben das werthvolle sogenannte Methylviolet zu erzeugen, unternahm Hofmann den Vergleich dieses Farbstoffes mit den älteren, aus dem Rosanilin direct gewonnenen Methylproducten, welcher die Identität der auf so verschiedenem Wege entstehenden Farbstoffe ergab. Die letzte hierher gehörige Mittheilung betrifft ein krystallisirtes Methylviolet, das von der Gesellschaft für Anilinfabrication in Berlin aus Dimethylanilin und gechlortem Ameisensäureester hergestellt war, und das Hofmann als identisch mit dem Farbstoff erkannte, welcher von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aus Dimethylanilin und Phosgen dargestellt und schon seit einiger Zeit in den Handel gebracht worden war. Hier schliesst er sich rückhaltlos der neuen Auffassung des Rosanilins als eines Triphenylmethanabkömmlings und des Methylviolets als eines Hexamethylpararosanilins an.

Wenn somit seine Auffassung des Rosanilins und verwandter Farbstoffe einer neuen Interpretation hat Platz machen müssen, welche sogar für viele dieser Producte eine Correction der empirischen Formel erforderte, so darf man doch andererseits nicht vergessen,

¹⁾ Diese Berichte 2, 440 [1869].

²⁾ Diese Berichte 12, 2344 [1879].

³⁾ Diese Berichte 6, 263 [1873].

⁴⁾ Diese Berichte 6, 352 [1873].

dass wir ihm die wesentlichsten Angaben über die Bildungsweise, die Eigenschaften und die gegenseitigen Beziehungen der zahlreichen Stoffe verdanken, und dass ausserdem die Wissenschaft hauptsächlich durch seine Abhandlungen Kenntniss von den Fortschritten der Industrie auf diesem Gebiete erhielt, sodass sie die vollständigste Quelle für die Geschichte der Rosanilinfarbstoffe bleiben werden.

Die enge Fühlung mit der Industrie der Theerfarben, deren schnelle und glänzende Entwicklung einen so lebhaften und für die praktische Verwerthung wissenschaftlicher Resultate empfänglichen Geist wie Hofmann besonders fesseln musste, konnte nicht verfehlen, seine Aufmerksamkeit auch anderen Erscheinungen auf diesem Gebiete zuzulenken, und so sehen wir denn während eines Jahrzehnts nahezu alle neuen Producte dieser Industrie als Objecte wissenschaftlichen Studiums in seine Hände wandern. Wir verdanken ihm die erste Untersuchung über das Anilingelb oder Chrysanilin, welches von Nicholson als Nebenproduct der Fuchsindarstellung isolirt und ihm zur Verfügung gestellt war. Die Analyse der freien Base, verschiedener Salze ¹⁾ und der Methylderivate ²⁾ führte zu der Formel $C_{20}H_{17}N_3$, welche sich von der des Rosanilins durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschied, und zu deren Entstehung gleichfalls die Wechselwirkung von Toluidin und Anilin als nothwendige Bedingung erkannt wurde. Auch diese Formel hat später insofern eine Correction erfahren, als das einfachste Chrysanilin, welches dem Pararosanilin entspricht, nach den Beobachtungen von O. Fischer und Koerner ³⁾ die Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N_3$ besitzt und ein Acridinabkömmling ist. Das von Hofmann untersuchte Product bestand offenbar zum Theil aus dem nächst höheren Homologen, dem sogenannten Chrysotoluidin. Der kurzen Notizen Hofmann's über das Aldehydgrün ⁴⁾, über das Xylidinroth, ein Homologes des Rosanilins, und endlich über das Naphtalin- oder Magdala-Roth, welches durch sein prächtiges, rothes Fluorescenzlicht ausgezeichnet ist ⁵⁾, kann hier nur flüchtig gedacht werden.

Es gehören dahin ferner die Versuche von Hofmann und Geyger über den ältesten Indulinfarbstoff, das von Griess und Martius entdeckte Azodiphenylblau, für welches eine neue Bildungsweise aus Anilin und Amidoazobenzol gefunden wurde ⁶⁾; ferner die ebenfalls in Gemeinschaft mit Geyger ausgeführte Untersuchung des Safranins ⁷⁾. In letzterer Abhandlung findet sich nicht allein die genaue Beschreibung zahlreicher Salze, sondern auch die für die da-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 13, 6 [1863]. ²⁾ Diese Berichte 2, 378 [1869].

³⁾ Diese Berichte 17, 203 [1884] und Ann. d. Chem. 226, 175 [1884].

⁴⁾ Diese Berichte 3, 761 [1870].

⁵⁾ Diese Berichte 2, 374 u. 412 [1869].

⁶⁾ Diese Berichte 5, 472 [1872]. ⁷⁾ Diese Berichte 5, 526 [1872].

malige Industrie sehr werthvolle Beobachtung, dass zur Erzeugung des schönen Farbstoffs Orthotoluidin erforderlich ist, und seitdem wurden in der Praxis die an dieser Base reichen Destillate der Fuchsinerschmelze verwendet. Desgleichen sind an dieser Stelle die nahen Beziehungen des Safranins zu Perkin's Mauvein, dem ältesten Anilinfarbstoff, betont. Dagegen haben die für beide Verbindungen gebrauchten Formeln in späterer Zeit geändert werden müssen.

Eine ziemlich ausführliche Studie hat Hofmann dem Cyanin oder Chinolinblau gewidmet¹⁾, welches von G. Williams aus der Verbindung des rohen Chinolins mit Amyljodid durch Behandlung mit Alkali oder Quecksilberoxyd sechs Jahre früher erhalten worden war. Die Anilinfarbenindustrie hatte sich dieses schönen Productes bemächtigt, und eine Probe des krystallisirten Farbstoffes, welcher auf der Londoner Weltausstellung die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen hatte, war Hofmann von dem Fabrikanten Menier aus Paris zur Verfügung gestellt worden. Er gab sich als das Jodid einer eigenthümlichen Base zu erkennen, und bei der trocknen Destillation lieferte er Amylen, Amyljodid und Lepidin. Damit war also der Beweis geliefert, dass dieses Homologe des Chinolins zu seiner Bereitung erforderlich ist. Das Ergebniss zahlreicher Analysen schien ferner darauf hinzuweisen, dass er ein Gemenge von zwei Körpern sei, welche aus je zwei Molekülen der Verbindungen des Amyljodids mit dem Lepidin und dem Chinolin durch Abspaltung von je einem Molekül Jodwasserstoff entständen. Dass diese Auffassung zwar nicht ganz zutreffend war, aber doch der Wahrheit schon ziemlich nahe kam, haben die späteren ausführlichen Arbeiten von Hoogewerff und van Dorp gezeigt. Denn sie führten ebenfalls zu dem Resultat, dass der Farbstoff aus den beiden homologen Ammoniumjodiden entstehe, aber ein einheitlicher Körper sei, und dass bei seiner Bildung ausser Jodwasserstoff auch noch ein Molekül Wasserstoff abgelöst werde. Ihre Schlussfolgerungen hat Hofmann anerkannt, als er bei der Bearbeitung der Anhydrobasen aus Amidophenylmercaptan, auf die Aehnlichkeit mit den Chinolinen hindeutend, auch das Cyanin dieser Reihe beschrieb²⁾.

Die Abhandlung über das Cyanin eröffnet die lange Reihe Hofmann'scher Mittheilungen über die künstlichen Farbstoffe und schliesst mit folgender beachtenswerthen Bemerkung über die Vortheile, welche der Bund zwischen Wissenschaft und Industrie beiden Theilen bringt: »Though proud of her office as guide of industry, science acknowledges without blushing that there are territories on which she cannot advance without leaning on the strong arm of her powerful companion. Joint labours of this kind cannot fail to seal the pledge of alliance between industry and science.«

1) Proc. Roy. Soc. 12, 410 [1863].

2) Diese Berichte 20, 2262 [1887].

Fast 25 Jahre später ist ein zweiter Chinolinfarbstoff, das von E. Jacobsen entdeckte Chinolinroth, welches eine Zeit lang nach dem Vorschlage von H. W. Vogel zur Herstellung von farbenempfindlichen, photographischen Platten verwandt wurde, von Hofmann eingehend studirt worden¹⁾. Die Beobachtungen gipfeln in dem Nachweis, dass die Bildung des Farbstoffs aus Theerchinolin und Benzotrichlorid der Entstehung des Malachitgrüns verglichen werden kann, dass ferner zu seiner Erzeugung Chinaldin und, wie es scheint, auch Isochinolin erforderlich sind. Denn ein Gemisch von Isochinolin und Chinaldin gab die besten Ausbeuten.

Kamen neue Farbstoffe auf den Markt, deren Erzeugung und Zusammensetzung aus geschäftlichen Gründen geheim gehalten wurden, so pflegte Hofmann, welcher von seinem Freunde Martius stets »au courant aller neuen Erscheinungen im Bereiche der tinctorialen Industrien« gehalten wurde, nicht lange zu zögern, die Lösung des Räthsels zu versuchen. Das gelang ihm bei dem Eosin²⁾, welches von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel gebracht war, und welches er mit den Worten begrüsst: »Die tinctorialen Industrien haben bisher in der Namenbildung keine grossen Leistungen aufzuweisen. Hier ist aber wirklich einmal ein guter Name zu Tage gefördert worden«. Dasselbe Schicksal widerfuhr zwei Jahre später dem gleichzeitig von O. N. Witt und H. Caro entdeckten Chrysoidin³⁾; denn die Analyse des Handelsproductes und seine Aehnlichkeit mit Anilingelb und dem Phenylenbraun führten Hofmann zu der Erkenntniss seiner Constitution und seiner Synthese aus Diazobenzol und Phenylendiamin.

Begreiflicher Weise sind derartige Publicationen, durch welche ein Geschäftsgeheimniss aufgedeckt wurde, den geschädigten Besitzern desselben nicht willkommen gewesen, und man kann auch die allgemeine Frage aufwerfen, ob es Aufgabe der Wissenschaft ist, sich in derartige, mehr private Angelegenheiten der Industrie einzumischen. Hofmann selbst hat gelegentlich einer Reclamation von Witt sich über diesen Punkt mit folgenden Worten geäußert: »Wenn ein Chemiker sich entschliesst, die Natur seiner Entdeckung geheim zu halten, während er den Gegenstand derselben auf den Markt bringt, sodass ihn jeder kaufen kann, so darf er sich schliesslich nicht wundern, wenn das Geheimniss von ephemerer Dauer ist. Die Zeit der Arkanisten ist vorüber. Wer in dem letzten Viertel des neunzehnten Jahrhunderts seinen Fachgenossen ein chemisches Räthsel aufgeben will, der muss sich schon darauf gefasst machen, dass dieses Räthsel früher

¹⁾ Diese Berichte 20, 4 [1887].

²⁾ Diese Berichte 8, 62 [1875]. Vergl. auch A. Baeyer, diese Berichte 8, 146 [1875].

³⁾ Diese Berichte 10, 213 [1877].

oder später gerathen wird¹⁾. Durch eine Erwiderung von Witt ist aber auch die gegentheilige Ansicht zum Wort gekommen²⁾.

Die letzte Mittheilung Hofmann's über diesen Gegenstand betrifft einen neuen Farbstoff der Azoreihe, welchen er für die Combination von Diazobenzol mit der α -Naphtholsulfosäure von Schäffer hält, da ihm die Wechselwirkung dieser beiden Körper ein Product von gleichen Eigenschaften liefert³⁾. Wie es scheint, ist ihm jedoch hier ein kleiner Irrthum untergelaufen, denn nach den späteren Mittheilungen von Griess⁴⁾ war das von Hofmann untersuchte Handelsproduct höchstwahrscheinlich das Poirier'sche Orange Nr. II, d. h. der durch Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf β -Naphthol entstehende Azofarbstoff.

Rohstoffe der Farbenfabrication.

In einer so hoch entwickelten und mannigfach gegliederten Industrie, wie es die Herstellung der Theerfarben erstaunlich rasch geworden war, spielen bekanntlich neben den fertigen Producten die Rohmaterialien eine grosse Rolle, und mancher Fortschritt ist ihrer genauen Kenntniss und der Verbesserung der Herstellungsmethoden zu danken. Da ferner gerade diese Stoffe für die Wissenschaft eine wahre Fundgrube neuer Körper und Reactionen bilden, so war es selbstverständlich, dass sich auch ihnen das Interesse Hofmann's bei jeder Gelegenheit zuwandte.

Die erste derartige Untersuchung betrifft die höher siedenden Bestandtheile des technischen Anilins, die sogenannten queues d'aniline. In denselben fand sich, ausser dem schon von Collin und Coblenz isolirten und von Hofmann studirten Toluylendiamin, in reichlicher Menge das Toluidin, dessen genaue Untersuchung sein Schüler Eugen Sell übernahm, und eine hochsiedende, krystallisirende Base, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Diphenylamin besass und den Namen Martylamin erhielt. Es ist das heutige *p*-Amidodiphenyl⁵⁾. Seine Beziehungen zu dem Benzidin wurden alsbald klar erkannt, und das führte zu einer Wiederholung der Versuche von Zinin über die Darstellung des Benzidins aus Azobenzol. Hierbei entdeckte Hofmann das Hydrazobenzol, die erste Hydrazoverbindung, und erkannte in ihrer Umwandlung zum Benzidin, welche unter dem Einfluss von Säuren stattfindet, eine der merkwürdigsten intramolekularen Umlagerungen in der aromatischen Gruppe⁶⁾. Elf Jahre später prüfte Hofmann nochmals die queues d'aniline der Firma J. W. Weiler in Köln und fand darin beträchtliche Mengen Phenylendiamin⁷⁾. Die

1) Diese Berichte 10, 390 [1877].

2) Diese Berichte 10, 654 [1877].

3) Diese Berichte 10, 1378 [1877].

4) Diese Berichte 11, 2198 [1878].

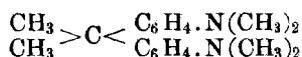
5) Proc. Roy. Soc. 12, 312 und 389.

6) Proc. Roy. Soc. 12, 576.

7) Diese Berichte 7, 812 [1874].

Fortsetzung dieser Versuche führte endlich zu einem genaueren Studium der Xylidine, welche sich in dem zwischen 200—240° siedenden Theil des technischen Anilins finden. Mit Hülfe der Nitrate und Chlorhydrate gelang ihm die Isolirung von zwei Basen, die er als α - und β -Xylidin unterschied, und von welchen die Erstere durch eine Reihe von Derivaten charakterisirt wurde¹⁾.

Eine besonders reiche, wissenschaftliche Ausbeute gaben endlich die in Gemeinschaft mit C. A. Martius ausgeführten Untersuchungen der höher siedenden Nebenproducte, welche bei der Fabrication des Methylanilins nach dem Bardy'schen Verfahren abfallen, und welche schon von den französischen Chemikern beobachtet, aber für polymere Verbindungen gehalten worden waren²⁾. Ihre Menge liess sich durch nochmalige Behandlung des in der ersten, gewöhnlichen Operation gebildeten Methylanilins mit Salzsäure und Methylalkohol bei höherer Temperatur erheblich vermehren, und die Basen selbst gaben sich als die im Benzolkern methylirten Abkömmlinge des Dimethylanilins zu erkennen. Mit Hülfe der krystallisirten quaternären Ammoniumjodide gelang es, in dem Gemisch nicht weniger als vier Homologe des Dimethylanilins nachzuweisen. »Nur das letzte Glied der Reihe, die Base mit pentamethylirter Phenylgruppe, liess sich trotz mehrfacher Anläufe nicht fassen.« Ausserdem wurde noch eine hochsiedende, krystallisirte, zweisäurige Base von der Formel $C_{19}H_{26}N_2$ isolirt, deren Constitution allerdings erst viel später O. Doebner durch eine neue Synthese aus Aceton und Dimethylanilin, die zu der Formel



führte, aufgeklärt hat³⁾, und deren Entstehung bei der Bereitung des Methylanilins durch den Acefongehalt des angewandten Methylalkohols bedingt war.

Die Aufklärung dieser merkwürdigen Beobachtungen bildet den Inhalt zweier weiterer Hofmann'scher Abhandlungen: »Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molekül«⁴⁾. Hier wird der Beweis geliefert, dass das Trimethylphenylammoniumjodid unter dem blossen Einfluss der Wärme ein Methyl nach dem anderen an den Benzolkern wandern lässt, sodass je nach der Temperatur tertiäres Dimethyltoluidin, secundäres Methylxylidin oder primäres Trimethylphenylamin entsteht. Die Reaction ist aber keineswegs auf die quaternären Ammoniumsalze beschränkt, denn sie erfolgt auch bei den Hydrochloraten der tertiären und secundären Methylbasen,

¹⁾ Diese Berichte 9, 1292 [1876].

²⁾ Diese Berichte 4, 742 [1871]; 6, 345 [1873].

³⁾ Diese Berichte 12, 813 [1879].

⁴⁾ Diese Berichte 5, 704 und 720 [1872].

wenn sie im verschlossenen Gefäss auf die Temperatur des schmelzenden Bleis erhitzt werden, und, wie leicht begreiflich, lässt sie sich endlich auch durch Erhitzen der primären Basen mit Methylalkohol und Salzsäure auf genügend hohe Temperatur realisiren. Dem Methyl ganz analog verhalten sich Aethyl und Amyl, dagegen findet eine Wanderung der Phenylgruppe unter den gleichen Bedingungen nicht statt¹⁾.

Die Ausarbeitung der neuen, fruchtbaren Reaction hat Hofmann längere Zeit beschäftigt. Durch Erhitzen des Trimethylphenylammoniumjodids wurden erhalten²⁾ zwei Dimethyltoluidine, die Ortho- und die Para-Verbindung³⁾, während die Entstehung des dritten Isomeren zweifelhaft blieb, ferner ein Monomethylxyloidin, neben kleinen Mengen der entsprechenden Dimethylverbindung, dann ein Cumidin, welches später als Mesidin charakterisirt wurde⁴⁾. Endlich fand sich in den höchstsiedenden Producten der Reaction in kleiner Menge eine prachtvoll krystallisirte Base, welche sich als pentamethylirtes Anilin zu erkennen gab, und ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$. Die Vermuthung, dass Letzterer das Hexamethylbenzol sei, konnte 8 Jahre später durch Vergleich mit dem inzwischen von Ador und Rilliet aus Chlormethyl und Benzol nach dem Friedel'schen Verfahren hergestellten Kohlenwasserstoff zur Gewissheit erhoben werden⁵⁾.

Die Industrie zögerte nicht, das elegante Hofmann'sche Verfahren in die Praxis zu übertragen. Denn es wurde bald nachher zuerst von der Firma Meister, Lucius & Brüning im Grossen benutzt, um Cumidin, welches in Combination mit Naphtoldisulfosäureprächtige Ponceaufarbstoffe giebt, aus dem Xylidin durch Erhitzen mit Salzsäure und Methylalkohol herzustellen. Diese Fabrication gab Hofmann willkommene Gelegenheit, seine früheren Resultate zu vervollständigen. Wie schon erwähnt, gelangte er dadurch in den Besitz grösserer Mengen von Hexamethylbenzol. Ferner verdanken wir diesem Umstand die genaue Kenntniss des tetramethylirten Amidobenzols nebst Nitril, Senföl, zugehörigem Phenol und Kohlenwasserstoff⁶⁾ und endlich eine ausführliche Beschreibung des pentamethylirten Amidobenzols sammt den gleichen Derivaten⁷⁾. Gelegentlich dieser Versuche wird darauf aufmerksam gemacht, dass die aromatischen Diazoverbindungen mit Alkohol keineswegs nur den Kohlenwasserstoff, sondern häufig in beträchtlicher Menge die Phenoläther liefern⁸⁾. Die Beobachtung war zwar nicht principiell neu, aber

1) Diese Berichte 7, 526 [1874].

2) Diese Berichte 5, 704 und 720 [1872].

3) Diese Berichte 10, 1585 [1877].

4) Diese Berichte 8, 61 [1875].

5) Diese Berichte 13, 1729 [1880].

6) Diese Berichte 17, 1912 [1884].

7) Diese Berichte 18, 1821 [1885].

8) Diese Berichte 17, 1917 [1884]; vergl. auch Wroblewsky, diese Berichte 17, 2703 [1884].

doch insofern bemerkenswerth, als sie bei den hoch methylirten Basen eine besonders grosse Neigung zur Bildung solcher Phenoläther kennen lehrte. Schliesslich ergab das genauere Studium des so hergestellten technischen Cumidins, dass es neben dem zuvor schon erwähnten Mesidin eine isomere Base, das Amidderivat des Pseudocumols, enthält¹⁾.

So ausgedehnt diese Versuche sein mögen, so ist damit das Problem noch keineswegs erschöpft. Vor allen Dingen reichen sie nicht aus, das eigentliche Wesen der Reaction aufzuklären. Hofmann war anfangs geneigt, dieselbe als eine einfache Wanderung des Methyls vom Stickstoff an den Benzolkern aufzufassen. Aber die Gewinnung des Hexamethylbenzols beim Erhitzen von Anilin mit Salzsäure und Methylalkohol führte ihn auf den Gedanken, dass vielleicht intermediär Benzol gebildet und dieses dann durch die Wirkung von Chlormethyl in das Homologe verwandelt werde. Eine ähnliche Interpretation hat A. Michael²⁾ für die Entstehung der methylirten Basen gegeben, indem er annahm, dass durch die Wirkung des Halogenalkyls, welches bei den hohen Temperaturen durch die Zersetzung der quaternären Ammoniumverbindungen oder durch Wechselwirkung der halogenwasserstoffsäuren Salze mit dem Methylalkohol entstehen muss, der Wasserstoff des Benzolkerns direct gegen Alkyl ausgetauscht wird.

Eine weitere Frucht jener Studien ist die merkwürdige Beobachtung Hofmann's, dass einige Homologe des Anilins nicht befähigt sind, quaternäre Ammoniumjodide zu bilden. Dahin gehören ein Cumidin³⁾, welches später als Mesidin erkannt wurde, dann das tetramethylirte und das pentamethylirte Amidobenzol⁴⁾. Bei dem Cumidin war die Erscheinung um so auffallender, als eine isomere Verbindung sich leicht in den quaternären Ammoniumkörper hatte überführen lassen, und Hofmann fügte deshalb der Schilderung der Thatsachen die treffende Bemerkung zu: »Diese Unfähigkeit (der tertiären Basen) sich noch weiter mit Jodmethyl zu verbinden, muss in irgend einer Beziehung zur Anordnung des Materials im Molekül stehen.« Durch die kürzlich von Windaus und mir beschriebenen Versuche⁵⁾ weiss man jetzt, dass jene Unfähigkeit erst dann eintritt, wenn die basische Gruppe zwei Methylene zu Nachbarn hat, und die Hofmannsche Andeutung erscheint demnach als der erste Vorläufer der zahlreichen und interessanten Erfahrungen von Kehrmann, Pinner und V. Meyer über den Einfluss der Orthosubstituenten auf die Bildung der Chinonoxime, auf die Verwandlung der Nitrile in Imidoäther und auf die Esterbildung der Carbonsäuren. In die gleiche Kategorie gehört die Beobachtung Hofmann's, dass die den oben erwähnten Basen

1) Diese Berichte 15, 2895 [1882]. 2) Diese Berichte 14, 2107 [1881].

3) Diese Berichte 5, 718 [1872]. 4) Diese Berichte 18, 1824 [1885].

5) Diese Berichte 33, 345 und 1967 [1900].

entsprechenden Nitrile, das Tetramethyl- und Pentamethyl-Benzonitril¹⁾, durch die üblichen Methoden nicht verseift werden können, worauf Küster und Stallberg²⁾ zuerst aufmerksam machten.

Die Untersuchung der Anilinfarbstoffe hatte Hofmann auch wiederholt mit den Methylderivaten des Anilins in Berührung gebracht, und das gab Anlass zu dem Studium der technischen Producte: »Als ich vor mehr als 20 Jahren das Methylanilin entdeckte, habe ich mir nicht träumen lassen, dass dieser Körper dereinst Gegenstand einer schwunghaften Fabrication werden würde.« So beginnt die erste, darauf bezügliche Mittheilung³⁾. Das damals im Handel befindliche Methylanilin war keineswegs ein reines Präparat, sondern erwies sich als ein Gemenge von Anilin und seinen beiden Methylderivaten. Nachdem das Erstere zum grössten Theil als schwer lösliches Sulfat entfernt war, benutzte Hofmann zur Isolirung der secundären Base zum ersten Male ihre Fähigkeit, ein Acetylproduct zu liefern. Denn die jetzt gebräuchliche, bequemere Trennungsmethode mittels der salpêtrigen Säure war damals noch nicht in Gebrauch. Aus der mehrmals krystallisirten Acetylverbindung wurde dann das reine Monomethylanilin gewonnen und mit diesem Präparat festgestellt, dass im Gegensatz zu den früheren Angaben die Base mit Chlorkalk nicht die bekannte Färbung des Anilins giebt. Als seine Beobachtungen einige Jahre später von A. Kern in Zweifel gestellt wurden, hat Hofmann nicht allein den ungeschickten Angriff in nicht misszuverstehender Weise zurückgewiesen⁴⁾, sondern auch nochmals die Methylirung des Anilins unter den verschiedensten Bedingungen eingehend studirt. Nach der Behandlung der Base mit Halogenmethyl war, wenn die Menge des Letzteren ein Molekül nicht überschritt, das Product der Reaction stets ein Gemisch von Anilin, Monomethyl- und Dimethyl-Anilin. Die Menge der Monomethylverbindung schwankte; sie war grösser, wenn ein Ueberschuss von Anilin angewandt wurde, und nahm successive ab, je nachdem der Versuch mit Chlor-, Brom- oder Jod-Methyl angestellt war. Aehnliche Differenzen zeigten sich bei dem Product, welches nach der technischen Methode aus Anilin, Salzsäure und Methylalkohol dargestellt war; aber auch in den besten Handelsproducten war eine kleine Menge secundärer Base nachweisbar. Allerdings bedurfte es dazu der scharfen Erkennungsmethode, der Ueberführung in die Acetverbindung mit Hülfe von Essigsäureanhydrid, welche Hofmann eigens für diesen Zweck ausarbeitete⁵⁾. Ganz analoge Erscheinungen zeigten sich bei der Rückverwandlung der Dimethylverbindung in Anilin, welche beim Erhitzen des Hydrochlorats unter Ab-

1) Diese Berichte 17, 1415 [1884] und 18, 1825 [1885].

2) Ann. d. Chem. 278, 208 [1894]. 3) Diese Berichte 7, 523 [1874].

4) Diese Berichte 10, 588 [1877].

5) Diese Berichte 10, 591 [1877].

spaltung von Chlormethyl vor sich geht. Denn auch hier enthält das Product neben Anilin beträchtliche Mengen der Monomethylverbindung.

Holztheeröle.

Die lange Beschäftigung mit den Bestandtheilen der Steinkohlen-theeröle konnte nicht verfehlen, bei Hofmann auch das Interesse für den Holztheer wachzurufen, und es bedurfte in der That nur eines äusseren Anlasses, um die praktische Bethätigung desselben herbeizuführen. Im Jahre 1874 erhielt er von G. Krell, dem Director einer Holzessigfabrik zu Rübeland, die Nachricht, dass in den hoch siedenden Antheilen des Buchenholztheeröls ein flüssiger Körper enthalten sei, welcher in die Klasse der höheren Phenole hinein zu gehören scheine. Die Prüfung des von Krell gelieferten Materials gab alsbald ein überraschendes Resultat. Aus dem braunen Oel liess sich eine farblose, kreosotartig riechende Flüssigkeit abscheiden, welche durch Kaliumbichromat rasch in eine verfilzte Masse violett schillernder Krystalle verwandelt wurde. Diese zeigten sich identisch mit einem aus Holzessig gewonnenen Product, welches C. Liebermann kurz zuvor unter dem Namen Coerulignon beschrieben und als das Chinon eines Tetramethoxydiphenyls charakterisirt hatte¹⁾. Bald nachher erkannte Hofmann weiter die Identität des Coerulignons mit dem von Reichenbach schon im Jahre 1833 aus den hoch siedenden Holztheerölen durch Oxydation gewonnenen Cedrilet, und er zögerte nicht, der trefflichen Beschreibung des ersten Beobachters volle Anerkennung zu zollen: »Reichenbach verdient um so mehr als Entdecker des Coerulignons proclamirt zu werden, da er die Körper mit einer Präcision beschrieben hat, welche nichts zu wünschen übrig lässt. In seiner Abhandlung ist das Cedrilet in der That so anziehend geschildert, dass es nur zu verwundern ist, wie ein Körper von so reizenden Eigenschaften 30 Jahre lang unbeachtet bleiben, man möchte sagen, in Vergessenheit gerathen konnte«²⁾.

Die Beschränkung auf ein einzelnes, zufällig gewonnenes Product entsprach keineswegs der gewohnten Arbeitsweise Hofmann's, und so sehen wir ihn denn auch hier rasch zu einem umfassenderen Studium des Holztheers schreiten. Nachdem durch die Mithilfe der chemischen Industrie das rechte Material in genügend grosser Menge beschafft war, gelang ihm der Nachweis³⁾, dass ausser den früher beobachteten ein- und zwei-werthigen Phenolen in dem von 240°—290° siedenden Antheil des Buchenholztheeröls eine ganze Reihe von dreiwertigen Phenolen in Form ihrer Aether enthalten sind. Von diesen wurden die Endglieder der Reihe, die Verbindungen $C_8H_{10}O_3$ und $C_{11}H_{16}O_3$, am genauesten erforscht. Das Erstere gab sich zu er-

¹⁾ Diese Berichte 7, 78 [1874].

²⁾ Diese Berichte 8, 66 [1875].

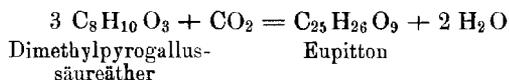
³⁾ Diese Berichte 11, 329 [1878].

kennen als der Dimethyläther der Pyrogallussäure, in welche es durch Erhitzen mit Salzsäure verwandelt werden konnte, und zugleich als dasjenige Product, welches bei der Oxydation Cedrret liefert. Der zweite Körper verlor ebenfalls unter dem Einfluss heisser Salzsäure zwei Methyle und gab ein dreiwerthiges Phenol, welches als

Propylpyrogallussäure, $C_6H_2 \begin{matrix} C_3H_7 \\ (OH)_3 \end{matrix}$, angesprochen wurde. Offenbar

ist Hofmann die Aehnlichkeit der Verbindung $C_{11}H_{16}O_3$ mit dem von Reichenbach entdeckten »Picamar« entgangen. Denn auf die Identität beider Körper hat erst 5 Jahre später G. Niederist aufmerksam gemacht¹⁾.

Die glatte Verwandlung des Dimethylpyrogallussäureäthers in Cedrret war einerseits eine willkommene Bestätigung der von Liebermann aufgestellten Structurformel und gab andererseits die Veranlassung zur totalen Synthese des Farbstoffes. Dazu bedurfte es nur der Verwandlung der Pyrogallussäure in den Dimethyläther. Der analoge Versuch mit der Aethylverbindung, bei welchem auch die drei Aethyläther der Pyrogallussäure genauer studirt wurden, führte zu der Gewinnung des Aethylcedrrets²⁾. Eine andere Klasse von »Farb- abkömmlingen der Pyrogallussäureäther« wurde zufällig aufgefunden bei dem Versuch, aus ihnen einen Aldehyd bezw. eine Carbonsäure durch Behandlung mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu gewinnen³⁾. Am reichlichsten trat die Bildung des Farbstoffs ein, wenn der Dimethyläther der Pyrogallussäure der Wirkung von Hexachloräthan und Alkali unterlag. Das Product war identisch mit dem gelben Farbstoff, welchen Liebermann Eupitton genannt und als die Säure des von Reichenbach entdeckten, salzartigen Pittakals betrachtet hatte. Ihre Structur, ja selbst ihre empirische Formel war noch unbekannt. Aus der neuen synthetischen Bildungsweise konnte nun Hofmann den Schluss ziehen, dass sie wahrscheinlich analog dem Aurin, welches kurz zuvor als Triphenylmethanabkömmling erkannt worden war, d. h. nach der Gleichung



entstehe und demnach als eine Hexamethoxypararosolsäure betrachtet werden könne.

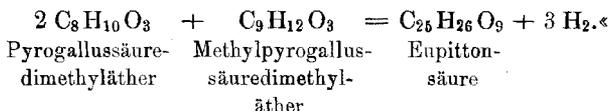
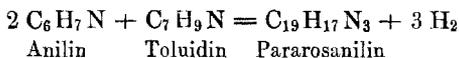
Eine erfreuliche Bestätigung dieser Auffassung gab die Verwandlung des Eupittons oder, wie Hofmann gewöhnlich sagt, der Eupittonsäure durch Erhitzen mit Ammoniak in einen dem Rosanilin sehr ähnlichen Farbstoff, welcher als Hexamethoxypararosanilin aufgefasst

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 4, 487.

²⁾ Diese Berichte 11, 797 [1878].

³⁾ Diese Berichte 11, 1455 [1878].

wurde. Bezüglich der oben erwähnten Synthese des Eupittons hat Hofmann später seine Ansicht ändern müssen. Denn es zeigte sich, dass der ganz reine Pyrogallussäuredimethyläther bei der Behandlung mit Aethanhexachlorid keinen Farbstoff liefert, dass vielmehr zu dessen Entstehung noch ein zweiter Bestandtheil des Buchenholzteeröls nöthig ist¹⁾. Letzterer konnte auch aus der Fraction 255—270^o durch systematische Krystallisation der Benzoylderivate isolirt werden und entpuppte sich als der Dimethyläther der Methylpyrogallussäure. Für sich allein gab er auch kein Eupitton, aber ein Gemisch mit dem niederen Homologen lieferte schon ohne die Mitwirkung eines kohlenstoffhaltigen Materials wie Aethanhexachlorid, d. h. schon beim blossen Erhitzen mit Alkali, eine reichliche Menge des Farbstoffs. »Durch die beschriebenen Versuche glaube ich den Beweis geliefert zu haben, dass Reichenbach's Pittakal in der That seine Entstehung einer Reaction verdankt, welche dem Bildungsprocess des Rosanilins und zumal des Pararosanilins vollkommen analog ist. An der Bildung der Eupittonsäure wie der des Rosanilins betheiligen sich zwei benachbarte Homologe, und zwar werden in beiden Fällen drei Moleküle der Componenten unter Ausscheidung von drei Molekülen Wasserstoff zu der neuen Verbindung vereinigt:



Dieser Darstellung entsprechend, liessen sich dann auch Eupittonsäuren mit anderen Alkylen darstellen, z. B. eine Dimethoxydiäthoxyverbindung durch Oxydation einer Mischung von Pyrogallussäurediäthyläther mit Methylpyrogallussäuredimethyläther.

Die letzte hierher gehörige Mittheilung²⁾ bringt nur Ergänzungen der älteren Beobachtungen. Sie enthält neue Analysen der Eupittonsäure, welche die obige Formel bestätigen, ferner die Beschreibung einiger Salze, Ester und Säurederivate, sowie die Angabe, dass sie durch Erhitzen mit Wasser auf 260—270^o zerstört wird und dabei Pyrogallussäuredimethyläther, aber nicht dessen Homologes, liefert.

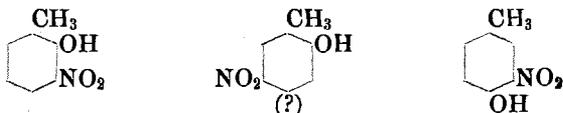
Die Begegnung mit dem Rosanilin der Eupittonreihe rief den Wunsch wach, ähnliche Farbstoffe nach dem bekannten Rosanilinprocess aus den Methoxyderivaten des Anilins und Toluidins herzustellen. Die betreffenden Versuche sind von Hofmann nicht mehr ausgeführt, aber als Vorbereitung dazu ist die in Gemeinschaft mit W. v. Miller ausgeführte, kleine Arbeit über Kresolderivate³⁾ zu

¹⁾ Diese Berichte 12, 1371 [1879].

²⁾ Diese Berichte 12, 2216 [1879].

³⁾ Diese Berichte 14, 567 [1881].

betrachten. Durch Nitrirung von käuflichem Kresol, welches in überwiegender Menge die Orthoverbindung enthielt, wurden drei verschiedene Nitrokresole erhalten, von denen zwei an Menge überwogen und als Derivate des *o*-Kresols erkannt wurden, während das dritte der *p*-Verbindung entsprach. Um die relative Stellung von Nitrogruppe und Hydroxyl festzustellen, wurden die Producte reducirt und die Hydrochlorate der Amidokörper mit Natriumformiat destillirt. Die Entstehung einer Methenylanhydrobase, welche leicht zu isoliren war, genügte, um die *o*-Stellung zu beweisen. Die Beobachtungen, welche schliesslich zur Aufstellung der drei Formeln:



fürten, sind insofern beachtenswerth, als sie beweisen, dass Hofmann mit voller Aufmerksamkeit der Entwicklung der Benzoltheorie gefolgt war und die modernen Methoden der sogenannten Ortsbestimmung wohl beherrschte.

Formaldehyd.

Die Sorgfalt, welche Hofmann den regelmässigen Experimentalvorträgen über Chemie zu widmen pflegte, hat nicht allein zur Ausbildung vieler Vorlesungsversuche, sondern auch gelegentlich zur Aufindung neuer, typischer Verbindungen geführt. So verdanken wir ihr die fast gleichzeitige Entdeckung des Formaldehyds und der Isonitrile, welche in das Jahr 1867 fällt. Die erste Mittheilung »Zur Kenntniss des Methylaldehyds« an die Berliner Academie vom 2. October 1867¹⁾ beginnt mit den Worten: »Der Aldehyd der Methylreihe ist unbekannt, und seit 20 Jahren habe ich pflichtschuldigt meinen Zuhörern alljährlich Anzeige davon gemacht. Auch ist es nicht befremdlich, dass man sich kaum bemüht hat, die Bekanntschaft dieser Körper zu machen. In dem Bilde, welche uns Liebig's Meisterhand von dem Aldehyd par excellence entworfen hat, waren sämtliche Glieder der Gattung Aldehyd im Voraus in vollendeter Schärfe gezeichnet. Es ist gleichwohl nicht zu verkennen, dass dem Aldehyd der Methylreihe nach verschiedenen Richtungen hin ein eigenthümliches Interesse beiwohnt. Eines der einfachsten Glieder der Einkohlenstoffreihe, zwischen dem Grubengas und der Kohlensäure in der Mitte stehend, Uebergangsglied zwischen dem Methylalkohol und der Ameisensäure, je nach der Auffassung Aldehyd oder Aceton bringt die Verbindung CH_2O eine grössere Summe von Beziehungen zur Anschauung als irgend ein Aldehyd höher gegliederter Reihen. Allein ganz abgesehen von diesen Verdiensten beansprucht

¹⁾ Monatsberichte 1868, 665.

der Methylaldehyd unsere Aufmerksamkeit auch noch aus einem anderen Grunde. Bei der Form, welche die Darlegung der organischen Verbindungen für den Zweck des Unterrichts im Sinne der heutigen Auffassung angenommen hat, bei der unabweisbaren Nothwendigkeit, die Methylreihe als Ausgangspunkt der Betrachtungen zu wählen, gewinnt der einfachste Repräsentant einer Körperklasse eine ganz überwiegende Bedeutung, und es ist deshalb gerade von denjenigen, welchen Vorträge über organische Chemie obliegen, die Kenntniss eines so wichtigen Trägers chemischer Anschauungen, wie der Methylaldehyd, nicht selten schmerzlich vermisst worden. Das Bedürfnis, in meinen Vorlesungen den Begriff der Gattung Aldehyd schon bei der Abhandlung der Einkohlenstoffreihe zu entwickeln, hat mich in den letzten Jahren mehrfache Anläufe machen lassen, den Methylaldehyd darzustellen. Allein erst während des letzten Sommers haben diese Versuche zu einem einigermaßen befriedigenden Ergebniss geführt. Ein Körper von den Eigenschaften des Methylaldehyds bildet sich leicht und sicher, wenn ein mit Holzgeistdämpfen beladener Luftstrom auf eine glühende Platinspirale trifft.«

Die Isolirung des Aldehyds aus seiner Lösung gelang allerdings nicht, aber der leichte Uebergang in Ameisensäure, sowie die Umwandlung durch Schwefelwasserstoff in ein festes Product, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel CH_2S entsprach, schienen obige Auffassung zu rechtfertigen.

Der Entdeckung des Formaldehyds war schon Butlerow im Jahre 1859 sehr nahe gewesen. Durch Einwirkung von Silberacetat auf Methylenjodid hatte er den Essigsäureester des Methylenglykols $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ erhalten und durch längeres Erhitzen mit Wasser verseift. Bei diesem Process entsteht, wie wir jetzt wissen, Formaldehyd, welcher aber von Butlerow, wohl wegen der Anwesenheit der Essigsäure, übersehen wurde. Er begnügte sich, die Lösung im Vacuum zu verdampfen, und erhielt dabei ein festes Product, welchem er auf Grund einer fehlerhaften Dampfdichtebestimmung die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und den Namen Dioxymethylen gab. Dass dasselbe polymer sei mit dem Fomaldehyd, war ihm nicht entgangen, aber die Aufklärung der Beziehungen, welche zwischen beiden Körpern bestehen, blieb den Versuchen von Hofmann vorbehalten.

In einer zweiten, ausführlichen Mittheilung über den Methylaldehyd¹⁾ zeigte Hofmann, dass beim Verdampfen der Lösung, welche nach seinem Verfahren entsteht, der grössere Theil des Aldehyds sich verflüchtigt, dass aber im Vacuum auch in geringerer Menge ein festes Product zurückbleibt, welches die Eigenschaften von Butlerow's Dioxymethylen besitzt. Er bewies ferner durch Wiederholung der Dampfdichtebestimmung, dass das Letzere bei der Vergasung sich in den einfachen Formal-

¹⁾ Diese Berichte 2, 152 [1869].

dehyd zurückverwandelt. Die Molekulargrösse des sogenannten Dioxymethylens liess sich allerdings nicht sicher ermitteln, aber Hofmann neigte zu der Ansicht, welche auch jetzt noch üblich ist, dass es die Formel $C_3H_6O_3$ habe. Als den entsprechenden Thiokörper betrachtet er die feste Schwefelverbindung, welche aus der Formaldehydlösung durch Schwefelwasserstoff von ihm erhalten worden war, und deren Identität mit einer von A. Girard durch Einwirkung des Wasserstoffs auf den Schwefelkohlenstoff schon früher dargestellten Verbindung er beweisen konnte. Auch die Rückverwandlung des von Butlerow aus dem Dioxymethylen durch Ammoniak gewonnenen Hexamethylenamins in Formaldehyd und Ammoniak durch Erhitzen mit Säuren wurde von ihm beobachtet. Schliesslich zeigte er, dass die verschiedenen, damals schon gekannten Bildungsweisen des Dioxymethylens aus Methylenjodid oder aus Glykolsäure genau der Entstehung des Acetaldehyds entsprechen, wenn man annimmt, dass bei jenen Reactionen intermediär Formaldehyd entsteht.

»Bei dem Zusammentreffen so vieler und so verschiedener Analogieen wird man wohl einem Gase, dem Analyse und Volumgewichtsbestimmung unzweifelhaft die Formel CH_2O zuerkennen, einem Gase, welches sich durch Oxydation des Methylalkohols bildet und durch weitere Oxydation in Ameisensäure übergeht, welches den charakteristischen Geruch des Aldehyds besitzt und Silbersalze mit noch grösserer Leichtigkeit und Sicherheit reducirt als der Aethylaldehyd, einem solchem Gase wird man seine Ansprüche auf Rang und Titel eines Normalaldehyds der Methylreihe nicht länger bestreiten wollen.« Diese Schlussfolgerung Hofmann's ist durch die nachfolgenden Beobachtungen nur bestätigt worden, und bekanntlich gelang es Kekulé am Schluss seines Lebens, durch sehr rasche und starke Abkühlung des Formaldehyddampfes die Verbindung auch im flüssigen Zustande darzustellen.

Das ursprüngliche Verfahren Hofmann's zur Bereitung des Formaldehyds liess allerdings in Bezug auf Ausbeute sehr zu wünschen übrig. Aber durch die glücklichen Modificationen, welche ihm Loew und Tollens später gegeben haben, ist man in den Stand gesetzt worden, industriell Formaldehydlösungen mit einem Gehalt von 40 pCt. ökonomisch darzustellen. Seitdem ist der Aldehyd bekanntlich ein überaus werthvolles Material für die Synthese geworden. Die alte interessante Beobachtung von Butlerow über die Bildung eines zuckerähnlichen Productes aus Dioxymethylen konnte weiter verfolgt und bis zur künstlichen Bereitung des Traubenzuckers fortgesetzt werden. Zahlreiche Combinationen der verschiedensten Art sind mit dem Aldehyd ausgeführt worden, und auch die Farbstoffindustrie hat nicht gezögert, sich dieses Materials zu bemächtigen. Ungleich grössere praktische Bedeutung aber hat der Aldehyd als Desinfections- und Conservirungs-Mittel gefunden, und wenn wir heut-

zutage die Krankenzubten mit Formaldehyddampf reinigen oder thierische und pflanzliche Objecte mit seiner Hülfe vor dem Verderben schützen, so verdanken wir das in erster Linie den Entdeckungen Hofmann's.

Isonitrile.

Dass bei der Bereitung der Nitrile durch Destillation von alkylschwefelsauren Salzen mit Cyankalium ein furchtbarer Geruch auftritt, war allen Chemikern, welche sich mit dieser Reaction beschäftigt hatten, aufgefallen. Aber auf die Isolirung des Productes, welches in zu geringer Menge entsteht, hatte man verzichten müssen. Etwas glücklicher war E. Meyer gewesen, als er zur Bereitung des Cyanäthyls einen anderen Weg, die Einwirkung von Jodäthyl auf Cyansilber, einschlug¹⁾. Denn er gewann dabei eine Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, welche sich bei der Destillation als ein Gemenge erwies. Bei der Behandlung mit Säuren verschwand der widerliche Geruch, und die Lösung enthielt nunmehr Aethylamin. Es besteht demnach kein Zweifel, das Meyer das Aethylisonitril schon in Händen hatte, allerdings ohne seine Zusammensetzung und seine Beziehungen zu den Nitrilen zu erkennen. Aber seine Versuche, welche erst Hofmann wieder zu Ehren brachte, geriethen dergestalt in Vergessenheit, dass sich viele Jahre kein anderer Chemiker mit dem Gegenstand beschäftigte. Erst A. Gautier hat im Jahre 1866 ähnliche Versuche angestellt und mit den Worten angekündigt: »Ich werde nächstens auch die Resultate meiner Untersuchungen über eine neue Klasse von Körpern mittheilen, welche neue Isomere dieser Aetherarten (des Methyl- und Aethyl-Cyanürs) zu sein scheinen.²⁾« Da eine weitere Notiz über die Producte mit näherer Angabe der Eigenschaften als Privatmittheilung von Gautier in Naquet's Lehrbuch der organischen Chemie erschien, so ist es sicher, dass jener die Isonitrile vor Hofmann isolirt und auch ihre Isomerie mit den Nitrilen erkannt hat. Trotzdem kann man bei der eigenthümlichen Form der Publication Gautier kaum als den alleinigen Entdecker derselben betrachten; denn zweifellos sind die Versuche von Hofmann, über welche die erste Mittheilung am 22. August 1867 an die Berliner Akademie erfolgte³⁾, durch Gautier's Versuche nicht im Geringsten beeinflusst gewesen.

»In einer Vorlesung wollte ich meinen Zuhörern die merkwürdige und im Sinne moderner Anschauungen so lehrreiche Bildung der Blausäure aus Ammoniak und Chloroform zeigen, welche Herr Cloëz kennen gelehrt hat. Diese Umwandlung geht aber, wenn die beiden

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 67, 147.

²⁾ Compt. rend. 26. November 1866: Ann. d. Chem. 142, 294 [1867].

³⁾ Monatsber. d. Berl. Akad. 1867, 650 und Ann. d. Chem. 144, 114 [1867].

Körper allein auf einander wirken, nur bei hoher Temperatur und unter Druck mit Sicherheit von statten. In der Absicht, sie abzukürzen und für einen Vorlesungsversuch umzugestalten, hatte ich die Mischung mit etwas Kali versetzt, um die gebildete Blausäure zu fixiren, und war erfreut, schon nach einmaligem Aufkochen auf Zusatz der beiden Eisensalze aus der Lösung eine reichliche Fällung von Berlinerblau zu erhalten. Die Leichtigkeit, mit welcher sich auf diesem Wege der Uebergang des Ammoniaks in Blausäure vollendet, liess mich später diesen Versuch mit verschiedenen Ammoniakabkömmlingen und zumal mit mehreren primären Monoaminen wiederholen, und ich war erstaunt, in einem jeden Falle eine sehr lebhafte Reaction eintreten zu sehen, in welcher sich Dämpfe von höchst eigenthümlichem, widerwärtigem, stets mehr oder weniger an Blausäure erinnerndem Geruch entwickelten. Nach einigen Versuchen gelang es mir, diese Körper zu isoliren. Die so gebildeten Verbindungen sind die Isomeren der bisherigen Nitrile. Bei der Masse von Körpern, welche diese Versuche in Aussicht stellten, schien es vor allem wichtig, die neue Reaction in einer speciellen Reihe durch genaue Versuche zu präcisiren. Wegen der Leichtigkeit, das nöthige Material zu beschaffen, sowie aus alter Vorliebe habe ich die Versuche zunächst in der Phenylreihe ausgeführt.»

Das ist die Schilderung, welche Hofmann von der Entdeckung giebt. An dem Phenylisonitril oder, wie er damals sagte, dem Cyanphenyl zeigte er dann im Einzelnen die praktische Ausführung der Synthese, sowie die umgekehrte Spaltung durch Säuren in primäres Amin und Ameisensäure.

Die folgenden Mittheilungen¹⁾ bringen die genaue Beschreibung des Cyanäthyls und Cyanamyls, wobei auch der Belästigung durch den furchtbaren Geruch, »der alles überbietet, was die Chemie der Stickstoffverbindungen in dieser Beziehung bisher geleistet hat«, wiederholt gedacht wird. Schliesslich werden die oben erwähnten Versuche von E. Meyer wieder aufgenommen und speciell in der Amylreihe die gleichzeitige Bildung von Capronitril und Cyanamyl mit aller Sicherheit festgestellt.

Eine dritte Bildungsweise der Isonitrile fand Hofmann einige Jahre später²⁾ in der Entschwefelung der Senföle, welche stattfindet, wenn man ihre Verbindungen mit dem Triäthylphosphin der trocknen Destillation unterwirft. Dieselbe Wirkung erzielte später Weith auf einfacherem Wege, durch blosses Erhitzen mit metallischem Kupfer wobei aber die hohe Temperatur des Versuchs und die lange Dauer der Operation die weitere Verwandlung des Cyanphenyls in Benzoinitril zur Folge hatte³⁾. Die Wiederholung der Weith'schen Versuche

¹⁾ Monatsber. d. Berl. Akad. 1867, 656 u. 659; Ann. d. Chem. 146, 107 [1868].

²⁾ Diese Berichte 3, 766 [1870]. ³⁾ Diese Berichte 6, 212 [1873].

durch Hofmann hat eine längere Polemik zwischen beiden Forschern hervorgerufen, durch welche die Bedingungen für die Entschwefelung der Senföle schärfer festgestellt wurden¹⁾.

Die leichte Bildung und der charakteristische Geruch der Isonitrile gab Hofmann auch ein vortreffliches Mittel einerseits zur Erkennung der primären Amine und andererseits zum Nachweis des Chloroforms²⁾, und diese empfindliche Reaction wird wohl dauernd für beide Zwecke in Gebrauch bleiben. Dass die Isonitrilbildung auch bei complicirteren Aminem eintritt, zeigte Hofmann an dem Amidobenzonitril³⁾, und er brachte bei dieser Gelegenheit seine älteren Versuche zur Gewinnung der genannten Base aus Nitrobenzonitril in Erinnerung.

Der unerträgliche Geruch der Isonitrile, über den auch Gautier sich bitter beklagte, hatte Hofmann bald nach der Auffindung der Körper veranlasst, ihr Studium abzubrechen, weil er seine Arbeitsgenossen nicht allzu lange belästigen wollte. Dasselbe wurde aber 7 Jahre später wieder aufgenommen, als es ihm gelungen war, »den wahrhaft opfermutigen Beistand« einiger jüngerer Fachgenossen zu gewinnen. Um die Thioameisensäure darzustellen, suchte er die geschwefelten Formamide und fand sie durch Combination der Isonitrile mit Schwefelwasserstoff. So verband sich das Isocyanphenyl mit gasförmigem Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam und lieferte das Phenylthioformamid, $C_6H_5.NH.CHS$, welches in Alkali löslich war und beim Kochen damit allerdings nicht die gesuchte Thioameisensäure, wohl aber deren Zersetzungsproducte, Schwefelwasserstoff und Ameisensäure, neben Anilin, lieferte. Mit Rücksicht auf diese Eigenschaften giebt Hofmann der Verbindung

die Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ NH : C.SH \end{matrix}$ ⁴⁾. Die Ausbeute an den neuen Thiokörpern liess jedoch viel zu wünschen übrig, und da auch ein zweites, bald nachher von Bernthsen angefundenes Verfahren für die Darstellung dieser Körper aus den Amidinen⁵⁾ andere Mängel zeigte, so empfahl schliesslich Hofmann eine dritte Methode, nämlich die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die gewöhnlichen Amide⁶⁾.

Senföle.

Der Auffindung der Isonitrile folgte schon in Jahresfrist die Synthese der aliphatischen Senföle, welche den Inhalt der ersten Mittheilung Hofmann's in diesen Berichten⁷⁾ bildet. Dem natürlichen Allylsenföl analoge Verbindungen waren in der aromatischen

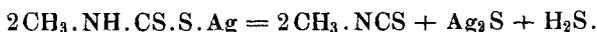
1) Diese Berichte 7, 520, 722, 814, 1017, 1020 [1874].

2) Diese Berichte 3, 767 [1870]. 3) Diese Berichte 1, 194 [1868].

4) Diese Berichte 10, 1095 [1877]. 5) Diese Berichte 10, 1238 [1877].

6) Diese Berichte 11, 338, [1878]. 7) Diese Berichte 1, 25 [1868].

Reihe schon bekannt. Hofmann selbst hatte die Phenylverbindung aus dem Thiocarbanilid durch Erhitzen mit Säuren gewonnen. Aber in der fetten Reihe fehlten solche Producte, bis Hofmann ihre Bereitung aus den primären Aminen lehrte. Treffen Letztere mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so bildet sich zuerst ein alkylsulfocarbaminsaures Salz, z. B. $C_2H_5.NH.CS.S.NH_3.C_2H_5$. Dieses verwandelt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Schwefelwasserstoff in den Thioharnstoff, $C_2H_5.NH.CS.NH.C_2H_5$, und Letzterer zerfällt beim Destilliren mit Phosphorpentoxyd in Aethylamin und Aethylsenföl. Wie man sieht, entspricht die Methode im Wesentlichen dem Verfahren, welches vom Anilin zum Phenylsenföl geführt hatte. Nur wird im letzteren Falle die erste Phase der Reaction, die Bildung des sulfocarbaminsauren Salzes, übersprungen. Die Beständigkeit desselben in der Fettreihe, welche der grösseren Basicität des Amins zuzuschreiben ist, liess aber gerade Hofmann einen zweiten, directeren und bequemeren Weg zum Senföl finden¹⁾. Es genügt, die wässrige Lösung der Sulfocarbaminsäureverbindung mit Silber- oder Quecksilber-Salzen zu fällen und dann zu kochen, wobei das alkylsulfocarbaminsaure Silber in Schwefelwasserstoff und Senföl zerfällt:



Die Angabe, dass auch secundäre Amine der Reaction unterliegen, wurde 8 Jahre später von Hofmann berichtigt²⁾, womit natürlich auch die von ihm empfohlene Unterscheidung secundärer und tertiärer Basen durch die Senfölprobe fortfiel.

Aehnlich den aliphatischen Senfölen, von denen die Methyl-, Aethyl-, Amyl-, später noch verschiedene Butyl-, ferner die Crotonyl- und Angelyl-Verbindung bereitet wurden³⁾, liess sich auch das halb aromatische Benzylsenföl gewinnen⁴⁾, und es zeigte in so auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse, dass später der allerdings erfolglose Versuch gemacht wurde, es aus dieser Pflanze zu isoliren.

Noch leichter als durch Metallverbindungen lässt sich die Verwandlung der sulfocarbaminsauren Salzen in Senföle mit Hülfe von Jod bewerkstelligen⁵⁾, und dieses Verfahren ist auch bei den aromatischen Sulfoharnstoffen, z. B. dem Sulfocarbanilid, anwendbar. In letzterem Falle entsteht allerdings neben Senföl auch Triphenylguanidin.

Der Besitz der neuen Senföle gab Hofmann Veranlassung, neue Verwandlungen dieser Körperklasse zu studiren. Dahin gehört ihre Vereinigung mit Alkohol zu Sulfurethanen und mit den Mercaptanen⁶⁾. Die Verbindung von Phenylsenföl mit dem Aethylalkohol erwies sich

¹⁾ Diese Berichte 1, 169 [1868].

²⁾ Diese Berichte 8, 107 [1875].

³⁾ Diese Berichte 7, 508, 514 [1874]; 12, 990 [1879].

⁴⁾ Diese Berichte 1, 201 [1868].

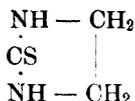
⁵⁾ Diese Berichte 2, 452 [1869].

⁶⁾ Diese Berichte 2, 116 [1869].

etwas später als identisch mit dem von Debus aufgefundenen Phenylxanthogenamid¹⁾.

Wie oben erwähnt, hatte Hofmann schon im Jahre 1858 das Phenylsenföl aus dem Sulfocarbamilid durch Erhitzen mit Phosphorperoxyd oder Salzsäure dargestellt, und dieselbe Methode hatte seinem Schüler V. Hall das α -Naphtylsenföl geliefert²⁾. Aber das Verfahren war, trotz der Verbesserung durch Merz und Weith, unbequem geblieben. Die Mängel desselben wurden schliesslich durch Hofmann beseitigt, indem er statt der Salzsäure concentrirte Phosphorsäure zur Spaltung der Sulfoharnstoffe anwandte und dadurch die Ausbeute bis auf 90 pCt. der theoretischen Menge steigerte. Diese glückliche Modification hat sich rasch eingebürgert und dürfte wohl auch heute noch meist für diesen Zweck benutzt werden.

Dass die Senföle, ähnlich den Isocyanaten, befähigt sind, beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Polymere überzugehen, hat Hofmann am Schlusse seines Lebens noch gefunden. Eine kurze Notiz darüber erschien wenige Wochen vor seinem Tode in diesen Berichten³⁾. Gerade über einen Zeitraum von 25 Jahren erstreckt sich also die Arbeit, welche er den Senfölen gewidmet hat, und es mag als eine eigenthümliche Fügung gedeutet werden, dass die erste und letzte seiner zahlreichen Mittheilungen, welche bei seinen Lebzeiten in unserer Zeitschrift erschienen, diese Körperklasse betreffen. Der Versuch, die Senfölbildung auf das Aethylendiamin zu übertragen, blieb erfolglos. Denn die Base fixirte nur ein Molekül Schwefelkohlenstoff, und das hierbei entstehende sulfocarbaminsaure Salz ging unter Verlust von Schwefelwasserstoff in das Aethylensulfocarbamid



über, welches als der erste cyclische Thioharnstoff Beachtung verdient⁴⁾. Dagegen gelang es später Hofmann's Schüler R. Lussy aus dem *m*-Toluyldiamin das entsprechende Senföl $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NCS})_2$ zu gewinnen⁵⁾.

Durch Einwirkung von Chlor auf das Phenylsenföl hatten Hofmann's Schüler Sell und Zierold das Isocyanphenylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NCCl}_2$ entdeckt. Um eine bequemere Darstellung für diesen interessanten Körper zu finden, unterwarf Hofmann das Phenylsenföl der Einwirkung des Phosphorpentachlorids. Das erwartete Chlorid wurde in der That gebildet, aber nebenher entstand eine zweite schwefelhaltige Substanz, $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClNS}$, welche nach ihrer empirischen Formel als ein Chlorderivat des Senföls gelten konnte

¹⁾ Diese Berichte 3, 772 [1870].

²⁾ Proc. Roy. Soc. 9, 365 [1876].

³⁾ Diese Berichte 25, 876 [1892].

⁴⁾ Diese Berichte 5, 240 [1872].

⁵⁾ Diese Berichte 8, 669 [1875].

und deshalb trotz ihres abweichenden Verhaltens den allerdings nur provisorischen Namen Chlorphenylsenföl erhielt. Sie wurde zum Ausgang einer langen Reihe interessanter Versuche ¹⁾, denen wir die Kenntniss des Benzothiazols $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \diagup \diagdown \\ N \end{matrix} CH$ und zahlreicher Derivate verdanken. Die Chlorverbindung, welcher später die Structur $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \diagup \diagdown \\ N \end{matrix} CCl$ zuerkannt werden konnte, zeigte nicht mehr den Charakter der Senföle und unterschied sich insbesondere ganz scharf von den isomeren Chlorphenylsenfölen, welche nach dem obigen Verfahren aus Chloranilin entstehen. Das Halogen war in ihm sehr beweglich und konnte leicht durch Hydroxyl, Aethoxyl, Acidoxyl und Amid ausgetauscht werden. Bei der Reduction gab es endlich die einfachste Verbindung der Gruppe, die mit dem Senföl isomere Base C_7H_5NS , welche jetzt meist Benzothiazol genannt wird. Die Aufklärung ihrer Structur, über welche die ersten Beobachtungen kein Urtheil gestatten, gelang Hofmann auf folgendem, unerwartetem Wege.

Durch Combination von Phenylsenföl mit Benzoylchlorid ²⁾ entstand in kleiner Menge eine prächtig krystallisirende Verbindung $C_{13}H_9NS$, welche einen eigenthümlichen Geruch nach Rosen und Geranien zeigte. Die Kenntniss ihrer Zusammensetzung führte weiter zu dem Versuch, das Phenylbenzamid mit Schwefel zu kochen, wobei dieselbe Verbindung in grosser Menge entstand. Hofmann erkannte darin alsbald das Analogon der Anhydrobasen und der von Ladenburg aus *o*-Amidophenol und Benzoylchlorid dargestellten Verbindung



Denn durch Schmelzen mit Kali liess sie sich spalten in Benzoëssäure und Amidophenylmercaptan $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ \diagup \diagdown \\ SH \end{matrix}$. Sie war demnach zu betrachten als Benzenylamidophenylmercaptan



und »damit war nun auch ein willkommener Einblick in die Natur der mit dem Phenylsenföl isomeren Base gewonnen.« Sie konnte nach ihren gesammten Eigenschaften als die entsprechende Methenylverbindung aufgefasst werden, und der experimentelle Beweis dafür liess sich leicht einerseits durch die Spaltung mit Alkali und andererseits durch die Synthese aus Amidophenylmercaptan und Ameisensäure erbringen.

Auch die ursprüngliche Bildung des Chlorphenylsenföls fand jetzt eine Erklärung. Man brauchte nur anzunehmen, dass das Senföl

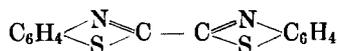
¹⁾ Diese Berichte 12, 1126 [1879]; 13, 8, 1223, [1880]; 20, 1788 [1887].

²⁾ Diese Berichte 13, 2359 [1880].

unter dem Einfluss des Phosphorpentachlorids zwei Chloratome addirt unter Bildung eines intermediären Productes $C_6H_5-\overset{N}{\underset{S}{\text{C}}}>C.Cl.$, welches sofort weiter unter Abspaltung von Salzsäure in das Chlorphenylsenföl $C_6H_4\langle\overset{N}{S}\rangle C.Cl$ übergeht.

Die neue Synthese der Schwefelbasen aus Amidophenylmercaptan und Ameisensäure bewährte sich auch bei den höheren Fettsäuren und führte zur Gewinnung der Aethenyl-, Propenyl- und Pentenyl-Verbindung. Andererseits war in der von Hofmann beobachteten Spaltung der Benzothiazole durch Alkali ein neuer Weg für die Bereitung von aromatischen *o*-Amidomercaptanen gegeben, welcher später von P. Jacobson zur Darstellung neuer Glieder dieser Reihe benutzt wurde¹⁾.

Das dritte, von Hofmann aufgefundene Verfahren zur Gewinnung der Benzothiazole aus den Aniliden durch Kochen mit Schwefel, welches beim Benzanilid so gute Dienste geleistet hatte, wurde selbstverständlich auch bei den einfacheren Aniliden geprüft, gab aber hier sehr unbefriedigende Resultate. Bei dem Formanilid liess sich noch eine kleine Menge Benzothiazol dadurch gewinnen, aber beim Acetanilid nahm die Reaction schon einen etwas anderen Verlauf; denn es entstand in reichlicher Menge eine Verbindung $C_{14}H_8NS$, welche sich durch Alkali glatt in Amidophenylmercaptan und Oxalsäure spaltete und dem entsprechend als ein Thiazol von der Formel



zu betrachten war. Die Richtigkeit dieser Formel wurde noch durch zwei weitere Synthesen, aus Amidophenylmercaptan und Oxalsäure oder Cyangas und ferner aus Methenyl-Amidophenylmercaptan und seiner Chlorverbindung bewiesen. Angesichts der Billigkeit des Acetanilids und seiner bequemen Umwandlung in die obige Thiazolverbindung, empfahl Hofmann diesen Weg als das einfachste Verfahren zur Darstellung des *o*-Amidophenylmercaptans. Weitere, complicirtere Glieder der Thiazolreihe konnten durch Combination des Letzteren mit Bernsteinsäure, Phtal-, Glykol-, Phenyllessig- und Zimmt-Säure aufgebaut werden.

Das Amidophenylmercaptan hat die Mühe, welche seine Entdeckung gekostet, reichlich gelohnt. Zufolge seiner Umwandlungslust und der Schönheit seiner Abkömmlinge, hat es sich einen Platz unter den Lieblingskindern Hofmann'scher Forschung erworben. Das zeigen drei weitere Abhandlungen, welche vorzugsweise den Metamorphosen der Base gewidmet sind²⁾. Von den neuen Derivaten verdienen

¹⁾ Diese Berichte 20, 1895 [1887].

²⁾ Diese Berichte 20, 1788, 1798, 2251 [1887].

noch speciell erwähnt zu werden, die Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C(SH)$, welche durch Schwefelkohlenstoff gebildet wird, ferner das Amidin $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix}$, welches durch die Wirkung des Dicyans entsteht und mit grosser Leichtigkeit in die Säure $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot COOH$ übergeht, sowie endlich dem Cyanin ähnliche Farbstoffabkömmlinge. Letztere bilden sich gerade so, wie das Cyanin selbst, wenn die Amyl-Jodide des Methenyl- und Aethenyl-Amidophenylmercaptans mit einander gemischt und der Wirkung von Basen ausgesetzt werden. Mit Recht betrachtet Hofmann diese Aehnlichkeit der Farbstoffbildung als einen vollgültigen Beweis für die Analogie, welche zwischen den Thiazolen und den Chinolinen besteht und dem Verhältniss des Thiophens zum Benzol an die Seite gestellt werden kann.

Die längere Beschäftigung mit den Amidophenylmercaptanen gab endlich auch Gelegenheit zu einer recht unfreiwilligen und unliebsamen physiologischen Beobachtung. Diese Basen erzeugen nämlich ebenso, wie ihre meisten Abkömmlinge, sehr unangenehme Ekzeme der Haut. Sie gleichen darin einerseits den Mercaptanen selbst, wo Baumann diese Wirkung erfahren musste, und andererseits den Hydrazinen, von deren Schädlichkeit der Verfasser dieser Zeilen Manches erzählen kann. Die schädliche Wirkung wurde im Hofmann'schen Laboratorium besonders stark bei der Kalischmelze des Benzenylamidophenylmercaptans bemerkt und hat zu einem viel belachten Bonmot Veranlassung gegeben. Während Hofmann diesen Körper im privaten Verkehr wegen seines Geruches mit dem lieblichen Namen »Rosenkörper« beehrte, wurde er von seinen Mitarbeitern der »Dornenkörper« getauft.

Das von Hofmann erschlossene Gebiet hat später mannigfache Erweiterungen erfahren. Hier mag nur daran erinnert werden, dass auch einige neuere Producte der Farbstoffindustrie, wie das Thioflavin und das Primulin, als dahin gehörig erkannt worden sind. In gewissem Zusammenhang mit den Benzothiazolen stehen endlich noch einige Versuche von Hofmann und Gabriel, welche ihn bis zum letzten Tage seines Lebens beschäftigten, und deren Beschreibung erst nach seinem Tode erschien¹⁾. Sie betreffen die Aufklärung des Productes $C_{14}H_{10}N_2S$, welches Hofmann im Jahre 1868 aus dem Thiobenzamid durch alkoholische Jodlösung erhalten hatte, und welches jetzt in überzeugender Weise als ein Azosulfim von der Formel $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot S \\ \diagdown N \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ charakterisirt wird.

Cyanurverbindungen.

Die beim Sulfocarbanilid aufgefundene, elegante Methode für die Darstellung der substituirten Guanidine gab Veranlassung, auch die

¹⁾ Diese Berichte 25, 1578, [1892].

Entschwefelung der aliphatischen Sulfoharnstoffe bei Gegenwart oder Abwesenheit von Basen zu prüfen¹⁾. Je nach der Zusammensetzung des Harnstoffs waren die Resultate sehr verschieden. Der symmetrische Diäthylsulfoharnstoff gab bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd die entsprechende Sauerstoffverbindung, bei Gegenwart von Aethylamin aber das Triäthylguanidin. Bei dem Monoäthylsulfoharnstoff entstand durch Entschwefelung bei Abwesenheit von Basen als Hauptproduct ein Triäthylmelamin $(\text{CN})_3(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$, dessen Bildung sich durch die intermediäre Entstehung von Aethylcyanamid erklären liess. Der einfache Sulfoharnstoff lieferte bei gleicher Behandlung nicht, wie sein Entdecker Reynolds angegeben hat, Harnstoff, sondern Dicyandiamid. Dass Hofmann mit der Annahme, auch dieses Product entstehe erst durch Polymerisation von Cyanamid, das Richtige traf, haben die späteren Beobachtungen von Baumann, welcher das Cyanamid isoliren konnte, gezeigt.

Mit der Auffindung des Triäthylmelamins beginnt ein systematisches, über einen Zeitraum von 16 Jahren ausgedehntes Studium der Cyanurverbindungen, dem wir wesentliche Aufschlüsse über die Constitution dieser seit den ersten Anfängen der organischen Chemie bekannten Körperklasse verdanken. Der Aethylverbindung folgte sehr bald das Triphenylmelamin²⁾, und die Metamorphosen beider Körper waren den Verwandlungen der Stammbase durchaus analog. So verloren sie bei der Behandlung mit Säuren zuerst ein Molekül Ammoniak, um in Derivate des Ammelins überzugehen. Bei durchgreifender Wirkung der Säure wurden aber drei Moleküle Ammoniak abgelöst, und es entstanden Cyanurate, welche die drei Aethyl- bzw. Phenyl-Reste an Stickstoff gebunden enthielten, und die wir heutzutage Isocyanurate nennen. Die Phenylverbindung hielt er anfangs für identisch mit dem Product, welches aus Phenylcyanat durch Polymerisation mittels Triäthylphosphin entstanden war³⁾, bis ein genauer Vergleich das Gegentheil anzeigte. Die letztere Verbindung gab sich vielmehr zu erkennen als Diphenylisodicyanat $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCO})_2$ ⁴⁾, denn sie verwandelte sich durch Addition von einem Molekül Alkohol in Diphenylallophan-säureester und durch Addition von Ammoniak in Diphenylbiuret, Beobachtungen, welche Hofmann zu einer kleinen Excursion in die Chemie des Biurets und verwandter Verbindungen veranlassen⁵⁾.

Dem Triphenylmelamin hat sich einige Jahre später auch die Tetraphenylverbindung zugesellt, welche Hofmann aus dem Diphenylguanidin (Melanilin) durch längeres Erhitzen gewann⁶⁾.

Parallel mit diesen Versuchen lief eine Studie von Hofmann und Olshausen: »Ueber die Isomeren der Cyanursäureäther⁷⁾.«

1) Diese Berichte 2, 600 [1869].

2) Diese Berichte 3, 264 [1870].

3) Ann. d. Chem. Suppl. I, 57.

4) Diese Berichte 4, 246 [1871].

5) Diese Berichte 4, 262 [1871].

6) Diese Berichte 7, 1736 [1874].

7) Diese Berichte 3, 269 [1870].

Durch Einwirkung von Chloreyan auf Natriumäthylat hatte Cloëz vier Jahre zuvor das sogenannte Cyanätholin erhalten und als den wahren Aether der Cyansäure aufgefasst. Bei der Uebertragung dieses Versuches in die Methylreihe erhielten Hofmann und Olshausen ein festes Product, welches durch seine physikalischen Eigenschaften und chemischen Metamorphosen als das polymere Trimethylcyanurat $(\text{CH}_3\text{O})_3(\text{CN})_3$ gekennzeichnet war; bei der Destillation wandelte es sich in das von Wurtz entdeckte Isocyanurat um. Grössere Schwierigkeiten ergaben sich in der Aethylreihe. An Stelle des Cyanursäureäthers erhielten sie hier als festes Product ein Gemisch von Amidocyanursäure-Diäthyläther $(\text{CN})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ und Diamidocyanursäure-Aethyläther $(\text{CN})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2)_2$. Wie richtig ihre vorsichtige Reserve gegenüber dem Cyanätholin von Cloëz war, haben die neuen Beobachtungen von Nef¹⁾, sowie von Hantzsch und Mai²⁾ gezeigt, welche den Beweis liefern, dass das erste Reactionsproduct von Natriumäthylat und Chlorcyan ein Ester der Imidokohlensäure $(\text{RO})_2\text{C}:\text{NH}$ ist. In einer ausführlichen Abhandlung »Zur Geschichte der Cyanursäureäther³⁾« hat Hofmann viele Jahre später die Lücken der ersten Mittheilung ausgefüllt und ferner nach ganz ähnlichen Processen die Sulfoeyanursäure $(\text{CNSH})_3$, sowie ihre Ester dargestellt⁴⁾.

Dass er gelegentlich dieser Untersuchung auch das von ihm entdeckte, einfache Phenyl(iso)cyanat wieder in Angriff nahm, war bei seiner expansiven Arbeitsweise selbstverständlich⁵⁾. In der Zersetzung des Phenylurethans mit Phosphorsäureanhydrid fand sich eine bequemere Methode zur Darstellung der aromatischen Cyanate, welche bis zum Jahre 1884 im Gebrauch blieb, bis Hentschel bekanntlich die noch billigere und technisch ausführbare Methode zur Darstellung des Phenylisocyanats aus salzsaurem Anilin und Phosgen entdeckte.

Sehr eingehende Studien hat endlich Hofmann der Constitution des Melamins und der Cyanursäure gewidmet, bei welchen die Alkylderivate für die Discussion der Formeln die Hauptargumente geben mussten⁶⁾. Dass in dem Cyanurchlorid bei der Einwirkung von Ammoniak zwei Halogenatome durch Amid ersetzt werden, war schon von Liebig beobachtet worden, und dass die Reaction auch noch weiter bis zum Melamin fortgeführt werden könne, hatte man längst vermuthet, bis Hofmann den thatsächlichen Beweis lieferte. Genau dieselben Erscheinungen wiederholten sich nun bei Anwendung des Methylamins und des Dimethylamins. Zunächst traten zwei Moleküle Base in

¹⁾ Ann. d. Chem. 257, 310. ²⁾ Diese Berichte 28, 2466 [1895].

³⁾ Diese Berichte 19, 2061 [1886].

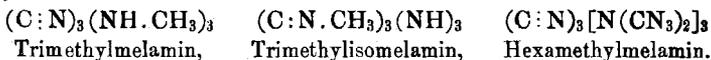
⁴⁾ Diese Berichte 13, 1349 [1880]; 18, 2196 [1885].

⁵⁾ Diese Berichte 3, 653 [1870].

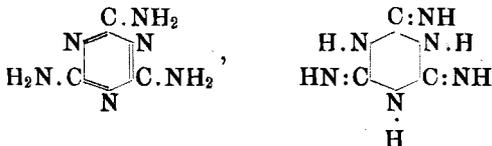
⁶⁾ Diese Berichte 18, 2755 u. 2781 [1885].

Reaction, und die hierbei resultirenden, chlorhaltigen Zwischenproducte verwandelten sich bei weiterer Einwirkung des Amins in die alkylierten Melamine, die Trimethylverbindung von der Formel $(\text{CN})_3(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)_3$ und die Hexamethylverbindung $(\text{CN})_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$.

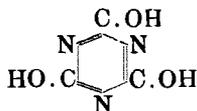
In der ersten, durch die Theorie angedeuteten Phase, d. h. bei der Bildung eines Chlorids $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)\text{Cl}_2$, die Reaction festzuhalten, scheint weder Liebig noch Hofman gelungen zu sein und blieb den in neuester Zeit angestellten Versuchen von O. Diels vorbehalten¹⁾. Glücklicher war in diesem Punkte Hofmann, als er den Sulfo-cyanursäuremethyläther, $(\text{CN})_3(\text{SCH}_3)_3$, der Wirkung des Ammoniaks oder der Amine unterwarf. Denn hier konnte die ganze Reihe $(\text{CN})_3(\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2$, $(\text{CN})_3(\text{SCH}_3)(\text{NH}_2)_2$, $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_3$, (Melamin) gefasst werden. Den so gewonnenen Alkylmelaminen stellten sich nun gegenüber die isomeren Isomelamine, welche Hofmann schon früher durch Entschwefelung der Sulfoharnstoffe bezw. Polymerisation der Alkylcyanamide entdeckte und jetzt ausführlicher beschreibt. Beide Klassen von Verbindungen lassen sich scharf unterscheiden durch die Spaltung mit Salzsäure, wobei alle Melamine in Cyanursäure, die alkylierten Isomelamine dagegen in die Isocyanursäureäther verwandelt werden. Dieser Unterschied wird veranschaulicht durch die Formeln



Die Existenz der Hexamethylverbindung, deren Bildung und Spaltung nur durch die oben gebrauchte Formel erklärt werden konnte, schien Hofmann dann weiter ein zwingender Grund zu sein, von den beiden für das Melamin vorgeschlagenen Formeln



die erstere zu bevorzugen, und die Discussion der engen Beziehungen zwischen dem Melamin, dem Cyanurchlorid und der Cyanursäure veranlasste ihn schliesslich, für Letztere die Structurformel



auszuwählen.

Dass er mit dieser Entscheidung ein recht unsicheres Feld der Structurchemie, das Gebiet der Tautomerie, betreten hatte, konnte ihm um so weniger verborgen bleiben, als seine mit frischem Wagemuth

¹⁾ Diese Berichte 32, 691 [1899].

Eine letzte, interessante Umwandlung des Trimethylisocyanurats beobachtete er endlich bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid. Während Cyanursäure und ihre normalen Aether durch dieses Agens in Cyanurchlorid übergeführt werden, findet hier die Chlorirung der Methylgruppe statt, und es entsteht eine Verbindung $\left[\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \right]_3$, welche durch heisses Wasser in Salzsäure, Formaldehyd und Cyanursäure gespalten wird.

Wenn man beim Anblick dieser langen Versuchsreihe, welche in mancher Beziehung an die Arbeiten über die Phosphorbasen, die Polyamine und die Farbstoffe erinnert, der unermüdlichen Ausdauer des Experimentators die Bewunderung nicht versagen kann, so drängt sich doch manchmal die Frage auf, ob das Interesse der einzelnen Thatsachen, zumal der häufigen Wiederholung gleicher Processe in homologen Reihen, der aufgewandten Mühe äquivalent sei. Einem so hervorragenden Geiste wie Hofmann, der durch seine historischen Studien wohl von allen seinen Zeitgenossen sich den Ueberblick über unsere Wissenschaft am meisten gewahrt hatte, war die Anlegung des wahren Werthmessers gewiss nicht abhanden gekommen. Wenn wir ihn trotzdem immer von Neuem Dutzende von Körpern produciren sehen, welche voraussichtlich nur eine untergeordnete Stellung im System einnehmen werden, so mag das zum Theil durch die Gewohnheit früherer Zeiten erklärlich sein, wo die Vervollständigung der ersten homologen Reihen das grösste wissenschaftliche Interesse darbot. Dazu kam aber auch seine bis in das hohe Alter unverminderte, man könnte sagen jugendfrische Freude an der neu schaffenden Materie, welche ihn jeden neuen Körper liebevoll begrüssen liess: »Ich habe mir das Vergnügen nicht versagen können, den Versuch auch noch in jene Reihe zu übertragen.« Dies ist ein Passus, dem man wiederholt in seinen Abhandlungen begegnet und der nicht am seltensten in den Mittheilungen über die Cyanurverbindungen wiederkehrt.

Alkaloïde.

Schon auf der Schwelle seiner wissenschaftlichen Laufbahn, bei der Beschäftigung mit dem Anilin, war Hofmann mit den natürlichen Pflanzenbasen, deren Beziehungen zu den künstlichen Aminen die Speculation herausfordern mussten, zusammengetroffen, und unter ihnen hatte besonders das Coniin wegen der einfachen Zusammensetzung und der äusseren Aehnlichkeit mit den künstlichen Basen seine Aufmerksamkeit erweckt. Aber in der richtigen Erkenntniss, dass die Zeit für die Aufklärung dieser complicirten Gebilde noch nicht gekommen sei, begnügte er sich mit einigen Versuchen über die Einwirkung des Jodmethyls. Etwa 30 Jahre später ist er zu diesem Gegenstande zurückgekehrt, um nun auf

bahnbrechende Weise nicht allein in die Geschichte des Coniins, sondern in diejenige der ganzen Gruppe, zumal des Piperidins und Pyridins, einzugreifen und eine neue Methode des Abbaus cyclischer Basen durch Elimination des Stickstoffs zu schaffen, welche in verschiedenen Zweigen der Alkaloidchemie fundamentale Dienste geleistet hat.

Die lange Reihe dieser Versuche beginnt im Jahre 1879 beim Piperidin und Pyridin¹⁾. Für das Letztere war damals schon die bekannte, von Koerner vorgeschlagene Formel hinreichend begründet, aber über seine Beziehungen zum Piperidin hatte man nur Vermuthungen anstellen können. Diesen ein thatsächliches Fundament zu geben, war wohl Hofmann's Absicht, als er beide Basen der Wirkung des Broms unterwarf. Aus dem Piperidin entstand eine Verbindung $C_5H_3Br_2NO$, welche sich nach der Zusammensetzung als ein Dibromoxyppyridin deuten liess. Da aber das Pyridin unter denselben Bedingungen nur ein sauerstoffreies Dibromderivat $C_5H_3NBr_2$ lieferte, so blieb die Frage nach ihrem Zusammenhang zunächst ungelöst. Sie verlor an Bedeutung, da unmittelbar nachher Koenigs die Verwandlung des Piperidins in Pyridin durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure kennen lehrte²⁾. Aber einige Jahre später zeigte Schotten³⁾, dass man in der That auf dem von Hofmann eingeschlagenen Wege bei einer kleinen Aenderung der experimentellen Bedingungen aus dem Piperidin das Dibrompyridin gewinnen kann, und Hofmann selbst erhielt das gleiche Resultat durch Bromiren des Acetyl Piperidins⁴⁾, während bei Anwendung einer alkalischen Bromlösung sowohl Piperidin wie Coniin nur den Wasserstoff der Imidgruppe gegen Halogen austauschen⁵⁾.

Der kleine Misserfolg, mit welchem der erste Anlauf zur Aufklärung des Piperidins endete, wurde zwei Jahre später reichlich ausgeglichen durch die glänzenden Versuche »über die Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen« dieser Alkaloide, welche die oben erwähnte neue Abbaumethode zu Tage förderten⁶⁾. Aehnlich der Spaltung des Tetraäthylammoniumhydroxyds in Wasser, Aethylen und Triäthylamin wird auch das Dimethylpiperylammoniumhydroxyd durch die Wärme zersetzt, verliert dabei nur die Elemente des Wassers und verwandelt sich in eine neue, tertiäre Base, welche Hofmann provisorisch Dimethylpiperidin nennt. Wird die daraus durch Addition von Jodmethyl und Behandeln mit Silberoxyd dargestellte, quaternäre Ammoniumbase von Neuem der Wirkung der Wärme ausgesetzt, so findet nun die völlige Loslösung des Stickstoffs in Form von Trimethyl-

1) Diese Berichte 12, 984 [1879]. 2) Diese Berichte 12, 2341 [1879].

3) Diese Berichte 15, 427 [1882]. 4) Diese Berichte 16, 586 [1883].

5) Diese Berichte 16, 558 [1883].

6) Diese Berichte 14, 494, 659, 705 [1881].

amin statt, und es resultirt ein ungesättigter Kohlenwasserstoff C_5H_6 , welcher vier Bromatome addirt und Piperylen genannt wird. In der Erklärung des Vorgangs ist Hofmann nicht besonders glücklich gewesen. Von der Ansicht geleitet, dass der beständige Piperidinkern in der ersten Phase der Reaction erhalten bleibe, glaubte er die Annahme machen zu müssen, dass in dem sogenannten Dimethylpiperidin ein Methyl an den Kohlenstoffkern getreten sei, während man jetzt allgemein nach dem Vorgange von Ladenburg annimmt, dass schon bei der Zersetzung der ersten Ammoniumbase eine Spaltung des Piperidinringes stattfindet, und dass das sogenannte Dimethylpiperidin eine ungesättigte Base $CH_2:CH.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ ist, woraus sich dann weiter für das Piperylen die Formel:



ergiebt.

Die Uebertragung der Reaction auf das Coniin¹⁾ gab ganz ähnliche Resultate. Es entstand zunächst eine ungesättigte Base, Dimethylconiin genannt, und dann ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , welcher sich als identisch erwies mit dem von Wertheim beschriebenen Conylen. Bei dieser Gelegenheit hat Hofmann die bis dahin übliche Formel des Coniins $C_8H_{15}N$ durch die richtige $C_8H_{17}N$ ersetzt und mit Hilfe derselben die durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Schierlingsbase entstehende Verbindung $C_8H_{16}N_2O$, welche ihr Entdecker Wertheim von dem Conydrin glaubte ableiten zu müssen, als Nitrosoconiin erkannt, sowie ihre Verwandlung in Conylen richtig gedeutet.

Dass das Coniin ein Piperidinabkömmling sei, war schon verschiedentlich vermuthet worden; aber den Beweis dafür zu liefern und die Structur dieser Base endgültig festzustellen, blieb Hofmann vorbehalten, der auf folgendem Wege zum Ziele gelangte. Durch trockne Destillation des Hydrochlorats mit Zinkstaub wurde eine neue Base $C_8H_{11}N$, das Conyryn, gewonnen, und diese liess sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die von Weidel beschriebene Picolinsäure oder α -Pyridincarbonensäure²⁾ überführen. Der umgekehrte Uebergang vom Conyryn zum Coniin liess sich ebenfalls durch Erhitzen mit Jodwasserstoff bewerkstelligen. Nach der chemischen und physikalischen Untersuchung hielt Hofmann dieses künstliche Product für identisch mit dem natürlichen Coniin. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass er hier zum ersten Male die racemische Base unter den Händen hatte. Neben derselben entstand durch weiter gehende Wirkung des Reductionsmittels Octan, welches etwas später auf demselben Wege aus dem Coniin direct erhalten und als die normale Verbindung charakterisirt wurde³⁾. Mit diesen Resultaten war das

1) Diese Berichte 14, 705 [1881]. 2) Diese Berichte 17, 825, [1884].

3) Diese Berichte 18, 13 [1885].

Coniin als α -Propylpiperidin definitiv erkannt, und Hofmann glaubte mit Recht, dadurch auch seine »Synthese der Verwirklichung um einen Schritt näher geführt zu haben.« Schon nach Jahresfrist wurde dieses Problem von Ladenburg glücklich gelöst, und bei der Auswahl der von ihm benutzten Methode ist zweifellos die Kenntniss der Structur von grossem Nutzen gewesen.

Die Veränderung der Coniinformel machte auch eine neue Untersuchung der zweiten, von Wertheim im Wasserschierling entdeckten Base, des Conydrins, nöthig. Denn wenn dasselbe die von dem Entdecker aufgestellte Formel $C_8H_{17}NO$ besass, so konnte es nicht durch Wasserentziehung, wie jener geglaubt, in Coniin übergeben. Die Revision der Wertheim'schen Beobachtungen führte Hofmann in der That zu der Erkenntniss, dass aus dem Conydrin, dessen Formel durch neue Analysen bestätigt wurde, durch Wasserabspaltung nicht Coniin, sondern zwei an Wasserstoff ärmere Basen $C_8H_{15}N$ entstehen, welche er α - und β -Conicein nannte¹⁾. Ein drittes Isomeres, das γ -Conicein, erhielt er fast gleichzeitig aus dem Coniin mit Hilfe von Brom²⁾. Bei Einwirkung von Brom und Alkali auf die Schierlingsbase entsteht nämlich zunächst, wie schon früher erwähnt, die Bromverbindung $C_8H_{16}NBr$, und diese lässt sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Conicein überführen. Wird die letztere Reaction durch überschüssiges Alkali herbeigeführt, so entsteht das α -Verbindung resultirt. Im Gegensatz zu dem tertiären α -Conicein sind β - und γ -Verbindung secundäre Basen. Ihre physiologische Wirkung ähnelt derjenigen des Coniins, ist aber, zumal bei der γ -Verbindung, ausserordentlich viel stärker. Durch Reduction endlich lassen sie sich, wie bei der α -Verbindung ausführlich gezeigt wird, in Coniin zurückverwandeln. Da auch das Conydrin durch Jodwasserstoff erst in Jodid und dann in Coniin übergeht, so lässt es sich nach Hofmann als ein Oxyconiin betrachten, während die Coniceine $C_8H_{15}N$ als Zwischenglieder zwischen dem Coniin $C_8H_{17}N$ und dem Conydrin $C_8H_{11}N$ aufgefasst werden müssen.

Die Coniceine sind fünf Jahr später von Lellmann weiter untersucht worden; derselbe kommt zu dem Schluss, dass die drei von Hofmann aufgefundenen Bildungsweisen des α -Coniceins drei verschiedene Producte liefern, sodass noch zwei weitere Isomere, das δ - und ϵ -Conicein, anzunehmen wären³⁾.

Von anderen Beobachtungen Hofmann's, welche gleichfalls nicht zum Abschluss gekommen sind, mag die Veränderung erwähnt sein, welche das Conicein bei der Einwirkung von Jodmethyl und Alkali erfährt. Abweichend von dem Coniin entsteht dabei als End-

1) Diese Berichte 15, 2313 [1882] und 18, 5 [1885].

2) Diese Berichte 18, 109 [1885]. 3) Diese Berichte 23, 2141 [1890].

product eine sauerstoffhaltige quaternäre Ammoniumverbindung, deren Hydroxyd durch Erhitzen in Methylalkohol und sogenanntes Dimethyloxyconiin zerfällt. Auch Oxyconiceine sind von ihm dargestellt worden; kurzum, die Zahl der neuen Verbindungen und die Mannigfaltigkeit ihrer Metamorphosen giebt dieser ganzen Untersuchung ebenfalls die Signatur Hofmann'scher Experimentirkunst.

In die Chemie des Pyridins hat Hofmann auch einmal von ganz anderer Seite her durch die in Gemeinschaft mit Behrmann ausgeführte Arbeit über die Amide der Citronensäure eingegriffen¹⁾. Die bis dahin so gut wie unbekannt gebliebenen drei Amide der Citronensäure verloren beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure Wasser oder Ammoniak und lieferten die gleiche Verbindung $C_6H_5NO_4$, welche den Namen Citrazinsäure erhielt. Sie wurde von den Entdeckern als Dioxy- γ -Pyridincarbonsäure angesprochen, weil sie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zwei Acetylgruppen aufnahm, und weil sie bei der Behandlung mit Chlorphosphor in Dichlor- γ -pyridincarbonsäure überging. Seitdem ist sie Gegenstand neuer Versuche von Ruhemann, Easterfield und Sell gewesen.

Vermischte kleinere Notizen.

Wie der Wanderer in fremdem, unbekanntem Lande sein Ziel selten beim ersten Anlauf auf directem Wege erreicht, sondern genöthigt ist, manchen Nebenpfad zu beschreiten und ferner liegende, oft keineswegs uninteressante Gegenden zu besuchen, so stösst auch der organische Chemiker bei der Behandlung grösserer Probleme auf eine Menge von Nebenproducten und Nebenreactionen, welche nicht selten seine Aufmerksamkeit für einige Zeit in Anspruch nehmen können. Derartige seitliche Excursionen zu unternehmen, entsprach ganz dem lebhaften Geiste Hofmann's, und einige seiner grössten Arbeiten haben auf diese Weise ihren Anfang genommen. Aber auch eine Reihe von kleineren Beobachtungen ist so entstanden, von welchen hier eine beschränkte Anzahl noch angeführt werden mag.

Dem Mesitylen, welches Kane aus dem Aceton durch Wasserentziehung mit Schwefelsäure erhalten hatte, war von dem Entdecker die Formel C_6H_4 zugeschrieben worden, und Cahours hatte dieselbe auf Grund von Dampfdichtebestimmungen verdoppelt. Aus der Untersuchung der Nitroverbindungen und der von ihm entdeckten Mesitylenschwefelsäure zieht Hofmann den Schluss, dass dem Kohlenwasserstoff die Formel $C_{18}H_{12}$ oder nach heutiger Schreibweise C_9H_{12} , d. h. die noch jetzt gebräuchliche, zukommt²⁾.

Die von Fritzsche beobachtete Verwandlung des Anilins in Chloranil und die innigen Beziehungen, welche zwischen dem Anilin

¹⁾ Diese Berichte 17, 2681 [1884].

²⁾ Ann. d. Chem. 71, 121 [1849].

und der Phenylreihe bestehen«, führten Hofmann auf die Idee, die Darstellung des Chloranils aus verschiedenen anderen Gliedern dieser Körpergruppe zu versuchen. Er fand, dass das Phenol und auch das Chinon sehr leicht in Chloranil übergehen, und er empfahl zur Ausführung dieser Reaction die damals in der organischen Chemie noch selten gebrauchte Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlor-saurem Kalium¹⁾.

In einer späteren Notiz über Chinon²⁾ zeigte er, dass dieses nicht allein, wie früher schon beobachtet, aus dem Paraphenylen-diamin, sondern auch aus dem Anilin und selbst aus dem Benzidin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht. Das heute übliche Verfahren zur Darstellung des Chinons aus Anilin und Chromsäure ist mithin nur eine Modification der von Hofmann vorgeschlagenen Methode. 7 Jahre später hat er endlich durch die Bestimmung der Dampfdichte die Formel des Chinons endgültig festgestellt³⁾.

Fast gleichzeitig mit den Beobachtungen über die Bildung des Chloranils erschien eine ziemlich umfangreiche Studie von Hofmann und Blyth über das flüssige Oel des Storax, welches E. Simon mit dem Namen Styrol bezeichnet hatte⁴⁾. Wir verdanken derselben die genauere Kenntniss des Kohlenwasserstoffs, seiner Zusammensetzung, seiner Halogen- und Nitro-Verbindungen und besonders die interessante Verwandlung durch Wärme in das polymere Metastyrol, welche 40 Jahre später in den Versuchen von Krämer und Spilker eine weitgehende Verallgemeinerung gefunden hat.

Während die Wechselwirkung zwischen dem Anilin und der starken Salpetersäure ein sehr complexer Vorgang ist, hatte Arppe gefunden, dass das Anilid der Brenzweinsäure leicht nitriert werden kann, und dass durch nachträgliche Spaltung des ersten Productes Nitranilin entsteht. An Stelle des schwer zugänglichen, obigen Anilids hatte Hofmann das leicht darstellbare Acetanilid empfohlen und durch seinen Schüler E. F. Mills auch für die Bereitung des Brom- und Chlor-Anilins anwenden lassen⁵⁾. Der Schutz, den das Acetyl der Amidogruppe gewährt, wurde nun von ihm auch dazu benutzt, um die Homologen des Anilins mit Kaliumpermanganat zu Amidosäuren zu oxydiren. So erhielt er aus dem Acetyl-*p*-toluidin *p*-Amidobenzoësäure und aus Acetylxyloidin Amidophtalsäure⁶⁾.

Die von Piria entdeckte Wechselwirkung zwischen der salpetrigen Säure und den Abkömmlingen des Ammoniaks war von T. S. Hunt schon auf das Anilin übertragen worden, und er glaubte, dadurch

1) Ann. d. Chem. 52, 55 [1844].

2) Proc. Roy. Soc. 13, 4 [1863].

3) Diese Berichte 3, 583 [1870].

4) Ann. d. Chem. 53, 289 [1845].

5) Ann. d. Chem. 121, 281 [1862].

6) Diese Berichte 9, 1299 [1876].

Phenol erhalten zu haben. Bei der Wiederholung seines Versuches konnte Hofmann Phenol nicht mit Sicherheit nachweisen, sondern aus dem harzigen Product nur Nitrophenol isoliren. Bei einer Abänderung der Bedingungen, beim Zusammenbringen von salzsaurem Anilin mit Nitriten, liess sich dagegen eine reichliche Menge von Phenol gewinnen. Bemerkenswerth ist, dass Hofmann hier zum ersten Male die später so viel gebrauchten Alkalinitrite für solche Zwecke in Anwendung bringt. Aehnlich war das Verhalten der aliphatischen Basen, nur entstanden an Stelle der Alkohole deren Salpetrigsäureester¹⁾.

In Folge der grossen Arbeiten von P. Griess über die Diazoverbindungen, welche zum Theil in dem College of Chemistry zu London ausgeführt wurden, hat Hofmann später noch einmal die salpetrige Säure benutzen wollen, um das aus dem Dinitranilin von Gottlieb erhaltene sogenannte Nitrazophenylamin als Nitrophenyldiamin zu charakterisiren. An Stelle des erwarteten Diazokörpers erhielt er dabei aber ein Product $C_6H_3(NO_2).N_3H$, den ersten Repräsentanten der in der Folge von Griess, Ladenburg, Zincke und Anderen genauer studirten Azimidverbindungen²⁾. Complicirter gestaltete sich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Isatin; denn sie führte zur Entstehung von Nitrosalicylsäure³⁾.

Die von Kolbe beobachtete Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Chlorkohlenstoff durch Einwirkung des Chlors bei Rothglühhitze hat Hofmann ausserordentlich vereinfacht, indem er das schon von Wöhler als Chlorüberträger empfohlene Antimonchlorid zu Hülfe nahm. Der Process geht dann schon bei gewöhnlicher Temperatur von statten. Er wird jetzt bekanntlich zur industriellen Herstellung des Chlorkohlenstoffs benutzt.

Weitere Beobachtungen betreffen die Zersetzung des Jodoforms in der Hitze, die Polymerisation des Vinylbromids, die freiwillige Zersetzung der Schiessbaumwolle, die Veränderung der Guttapercha unter tropischen Einflüssen⁴⁾, die Bildung von Sulfonen bei der Darstellung der Naphtalinsulfosäure⁵⁾ und die Verbindungen des Triäthylamins und Triäthylphosphins mit Chloressigester, welche als die ersten Repräsentanten der Betaïne Beachtung verdienen⁶⁾. Erwähnenswerth ist endlich noch die Entdeckung der schönen Verbindung, welche das Strychnin mit dem Wasserstoffsupersulfid bildet, und deren Untersuchung zur Aufstellung der Formel $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2S_6$ führte⁷⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 75, 356 [1850].

²⁾ Ann. d. Chem. 115, 249 [1860]. ³⁾ Ann. d. Chem. 115, 279 [1860].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 115, 297 [1860]. ⁵⁾ Diese Berichte 17, 1922 [1884].

⁶⁾ Vgl. Brühl, diese Berichte, 8, 479 [1875].

⁷⁾ Diese Berichte 1, 81 [1868] u. 10, 1087 [1877].

Pflanzenchemische Beobachtungen.

Obschon Hofmann's Thätigkeit in der organischen Chemie vorzugsweise der Synthese zugewandt war, so begegnet man doch in seinen Abhandlungen, zumal in den älteren, wiederholt dem lebhaften Interesse für die natürlichen Producte des Thier- und Pflanzen-Reiches, und wo sich gerade ein specieller Anlass dazu bietet, trägt er auch keine Scheu, auf die Suche nach solchen Stoffen zu gehen. Besonders sind es die stark riechenden Producte des Pflanzenreiches, welche ihn anlocken. Des vergeblichen Versuches, in den Hyacinthen das Triäthylphosphin zu finden, ist bereits oben gedacht.

Erfolgreicher war die Jagd nach neuen Senfölen und Nitrilen. So erkannte er das ätherische Oel des Löffelkrauts (*Cochlearia officinalis*) als das secundäre Butylsenföhl $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NCS}).\text{CH}_3$ ¹⁾. Der Beweis für die Formel wurde durch die Synthese aus secundärem Butylamin geliefert.

Die Erfahrung, dass das künstliche Benzylsenföhl einen ausgesprochenen Geruch nach Brunnenkresse besitzt, liess ihn hoffen, in den Pflanzen dieser Gattung ebenfalls den Senfölen zu begegnen. Statt dessen fand er aber nur aromatische Nitrile, und zwar das Nitril der Phenylelessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CN}$, sowohl in der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*)²⁾, wie auch in der Gartenkresse (*Lepidium sativum*)³⁾, ferner das Nitril der Phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CN}$. in der gewöhnlichen Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*).

Die nahe liegende Frage, ob diese Nitrile nicht erst nachträglich durch Entschwefelung der entsprechenden Senföle entstanden seien, glaubte Hofmann verneinen zu müssen, da die ihm von dem Fabrikbesitzer H. Trommsdorf zur Verfügung gestellten Oele durch Destillation der frischen Pflanzen mit Wasser in Holzbottichen hergestellt und also nicht der entschwefelnden Wirkung von Metallen ausgesetzt gewesen seien. Dass er mit diesem Schluss einen allerdings sehr verzeihlichen Irrthum beging, haben die viel späteren Versuche von Gadamer⁴⁾ ergeben. In Wirklichkeit enthalten nämlich die Pflanzen schwefelhaltige Glucoside, die bei sorgfältiger Zerkleinerung des Materials mit einem Ferment in Berührung kommen und dann in Senföle verwandelt werden, dagegen beim Kochen der unverletzten Pflanzen mit Wasser, namentlich bei Gegenwart freier Säuren, Nitrile liefern.

Dass Hofmann sich auch mit dem Riechstoff der Vanille beschäftigt und unabhängig von Carles die äusseren Eigenschaften des Vanillins ermittelt hat, ist aus einer Notiz seiner Schüler Tiemann und Haarmann, deren glänzenden Versuchen wir die Synthese des Riechstoffes verdanken, ersichtlich⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte **2**, 102 [1869] u. **7**, 508 [1874].

²⁾ Diese Berichte **7**, 518 [1874].

³⁾ Diese Berichte **7**, 1293 [1874].

⁴⁾ Diese Berichte **32**, 2335 [1899].

⁵⁾ Diese Berichte **7**, 617 [1874].

Wesentlich älter ist Hofmann's Mittheilung »über eine neue, flüchtige Säure der Vogelbeeren«¹⁾. Bei der Darstellung von Aepfelsäure aus Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) hatte sein Freund G. Merck als Nebenproduct ein flüchtiges, stark riechendes Oel erhalten und ihm zur Untersuchung übergeben. Das Oel gab sich als eine schwache Säure zu erkennen; aber was viel merkwürdiger war, es wurde durch längere Behandlung mit Alkalien oder Mineralsäuren in eine neue, krystallisirende Säure von der gleichen Zusammensetzung verwandelt. Hofmann nannte die Letztere Sorbinsäure und das ursprüngliche Oel Parasorbinsäure. Die Isomerie ist ihm nicht entgangen, aber die interessanten Beziehungen, welche zwischen beiden Körpern bestehen, aufzuklären, war ihm damals nicht möglich. Wir wissen jetzt, dass Hofmann in der Parasorbinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COO}$ das erste aliphatische

Lacton und in der Sorbinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ die erste Hexadiensäure unter den Händen hatte.

Der Thierphysiologie ist Hofmann trotz der Abstammung aus dem Liebig'schen Laboratorium ziemlich fremd geblieben. Im Laufe der Coniin-Arbeit hat er zwar die physiologische Wirkung mancher neuer Basen in Rücksicht gezogen, aber er überliess, der heutigen Sitte entsprechend, die Anstellung der Versuche dem Physiologen. In jüngeren Jahren, wo ihm solche Hülfe wohl weniger zur Verfügung stand, ist er selbst vor dem Thierversuch nicht zurückgeschreckt, wie eine kurze Notiz über das Verhalten der Cuminsäure im thierischen Organismus beweist²⁾. Veranlassung dazu gab die merkwürdige Beobachtung von Ure, dass die dem Organismus dargebotene Benzoëssäure sich im Harn als Hippursäure wiederfindet. Um ein analoges Product aus der Cuminsäure hervorgehen zu lassen, wurde diese zuerst an Kaninchen geprüft und, nachdem ihre Unschädlichkeit bewiesen, von ihm selbst und einigen anderen Personen in erheblichen Mengen verzehrt. Aber an Stelle der erwarteten homologen Hippursäure konnte im Harn nur unveränderte Cuminsäure entdeckt werden. Derselbe Versuch mit Toluylsäure (Phenyllessigsäure) blieb unvollendet.

Arbeiten auf dem Gebiet der allgemeinen und der analytischen Chemie.

Die stetig fortschreitende, wenn auch recht bedauerliche Scheidung der organischen Chemie von der Mineralchemie hatte zu der Zeit, als Hofmann in die Wissenschaft eintrat, noch kaum begonnen. In den Laboratorien von Liebig, Wöhler und Dumas wurde mit gleichem Eifer auf beiden Gebieten gearbeitet, und wenn auch Hofmann in späterer Zeit durch die grossen Erfolge der organischen Chemie in theoretischer und praktischer Beziehung ebenso wie viele seiner Zeit-

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 129 [1859]. ²⁾ Ann. d. Chem. 74, 342 [1850].

genossen mehr angezogen wurde, so ist doch sein Interesse den fundamentalen Methoden der allgemeinen und der analytischen Chemie niemals untreu geworden und hat sich von Zeit zu Zeit immer wieder bis zur activen Antheilnahme an ihrer Vervollkommnung gesteigert.

Von diesen Arbeiten ist am bekanntesten die glückliche Modification, welche er Gay-Lussac's Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte gab¹⁾. Die Benutzung der Barometerleere hat den grossen Vortheil, dass die Bestimmung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur und deshalb auch bei weniger beständigen Substanzen ausgeführt werden kann. In dieser Beziehung ist das Hofmann'sche Verfahren noch heute von keinem anderen erreicht worden. Auch die sehr geringe Quantität von Material, welche die Bestimmung erfordert, ist von manchem Experimentator angenehm empfunden worden, und selbst ein scheinbar so kleiner Kunstgriff, wie die Einführung der Substanz mit Hülfe eines Fläschchens an Stelle der früher üblichen Glaskugeln wird von jedem, der solche Bestimmungen ausgeführt hat, als ein wirklicher technischer Fortschritt geschätzt worden sein. In der That ist die Hofmann'sche Form der Dampfdichtebestimmung für alle Verbindungen, deren Siedepunkt nicht weit über 200° liegt, vorzugsweise gebraucht worden, bis das Verfahren von V. Meyer und endlich die modernen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung sie aus der Laboratoriumspraxis verdrängt haben.

Eine andere Form der Dampfdichtebestimmung, bei welcher durch Wägung des verdrängten Quecksilbers das Dampfvolument bestimmt wird, hatte Hofmann schon im Jahre 1861, allerdings versteckt in einer grösseren Abhandlung über die Phosphorbasen, beschrieben²⁾. Diese sogenannte Deplacirungsmethode, auf welche er 16 Jahre später wieder aufmerksam macht³⁾, wurde von V. Meyer durch Anwendung des Wood'schen Metalls auch für höhere Temperaturen brauchbar gemacht und hat ihn zweifellos weiter zur Auffindung des Luftverdrängungsverfahrens angeregt.

Ein ganz anderes Ziel verfolgten die gemeinschaftlich von Hofmann und H. Buff ausgeführten Untersuchungen über »die Zerlegung gasförmiger Verbindungen durch elektrisches Glühen«⁴⁾, in welchen der Einfluss des Inductionsfunkens, des Flammenbogens, [sowie des elektrisch zum Glühen gebrachten Platins und Eisens auf eine ganze Reihe von Gasen, wie Ammoniak, Amine, Cyan, Stickstoffoxydul, Stickoxyd, Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff, Grubengas, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Salzsäure und Siliciumfluorid geschildert wird. Ihre bemerkenswerthe Beobachtung, dass die Kohlensäure durch den elektrischen Funken in Kohlenoxyd

¹⁾ Diese Berichte 1, 198 [1868] u. 9, 1304 [1876].

²⁾ Ann. d. Chem. Suppl. I, 9 [1861]. ³⁾ Diese Berichte 10, 962 [1877].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 113, 129 [1860].

und Sauerstoff zerlegt wird, und dass diese sich in einem gewissen Zeitpunkte unter Explosion wieder zu Kohlensäure vereinigen, war von anderer Seite nicht bestätigt worden. Das gab Hofmann viele Jahre später Veranlassung, auf die Erscheinung zurückzukommen, und er zeigte, dass sie leicht eintritt, wenn in den Stromkreis eine Leydener Flasche eingeschaltet wird¹⁾. Bei derselben Gelegenheit theilte er einige Erfahrungen über die Dissociation des Wasserdampfes durch den elektrischen Funken oder durch die stille elektrische Entladung mit.

Die präparative anorganische Chemie ist von Hofmann nur selten gestreift worden. Seine Beiträge beschränken sich hier auf kurze Notizen über das von Duppa dargestellte Titanbromid²⁾, über ein Doppelsalz von Jodsilber und Silbernitrat, über die freiwillige Zersetzung des Chlorkalks³⁾ welche durch eine Explosion in seinem Laboratorium veranlasst war, über eine Bildungsweise des Jodphosphoniums⁴⁾ und über das von Liebig und Wöhler entdeckte Phosphorstickstoffchlorid $P_3N_3Cl_6$, aus dessen Verhalten gegen Amine ein Rückschluss auf die Natur des Phosphams gezogen wird⁵⁾. Ferner gehören hierher einige Schülerarbeiten, welche auf seine Veranlassung hin ausgeführt wurden, so die Versuche von W. Crookes über die Selencyanide⁶⁾, von G. Buckton über das Verhalten des Diplazosamins gegen Cyan⁷⁾ und von Abel über das Ammoniumbichromat und einige seiner Doppelsalze⁸⁾.

Zahlreicher sind die Beobachtungen in der Mineralanalyse. Wir verdanken Hofmann die jetzt noch öfters gebrauchte Methode zur Trennung von Kupfer und Cadmium durch Kochen ihrer Sulfide mit verdünnter Schwefelsäure⁹⁾, dann ein verbessertes Verfahren zur Unterscheidung von Arsen- und Antimon-Wasserstoff, wobei der durch Einleiten in Silberlösung entstehende Niederschlag mit Weinsäure ausgekocht wird¹⁰⁾, sowie die Analyse eines kalifornischen Goldes, welches sich als eine nahezu reine Legirung von Gold und Silber erwies¹¹⁾. Das lebhafteste Interesse für die Verwerthung der chemischen Analyse im Dienste der Hygiene, des Ackerbaues und der Industrie war für ihn endlich Veranlassung, zahlreiche Analysen von Mineralquellen, von Brunnen- und Fluss-Wässern ausführen zu lassen, von denen hier nur die ausführlich beschriebene Analyse des Mineralwassers von Harrogate specielle Erwähnung finden mag¹²⁾. Auch Ana-

¹⁾ Diese Berichte 23, 3302 [1890].

²⁾ Compt. rend. 42, 352 [1856].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 103, 355 [1857].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 78, 177 [1851].

⁸⁾ Qu. Journ. 3, 199.

¹⁰⁾ Ann. d. Chem. 115, 287 [1860].

¹²⁾ Ann. d. Chem. 93, 286 [1855].

³⁾ Ann. d. Chem. 115, 292 [1860].

⁵⁾ Diese Berichte 17, 1909 [1884].

⁷⁾ Ann. d. Chem. 78, 328 [1851].

⁹⁾ Ann. d. Chem. 115, 286 [1860].

¹¹⁾ Ann. d. Chem. 70, 255 [1849].

lysen von Pflanzenaschen, von verschiedenen Industrieproducten wie Glas, Porzellan u. s. w. sind wiederholt unter seiner Leitung ange- stellt worden.

Dass Hofmann bei seiner vielseitigen und intensiven experi- mentellen Thätigkeit auch Gelegenheit zur Construction neuer La- boratoriumsapparate fand, wird Niemand überraschen. Am längsten hat ihn die Verwendung des Leuchtgases für Heizzwecke im La- boratorium, zumal für die organische Elementaranalyse, beschäftigt, und sein Verbrennungsofen, besonders in der zweiten, verbesserten Form¹⁾, verdient als ein wesentlicher Fortschritt der Laboratoriums- technik genannt zu werden. Er ist zwar später durch die noch be- quemere, von Erlenmeyer ersonnene Construction, speciell bei der Elementaranalyse, verdrängt worden; aber in Bezug auf die erzielten Hitzgrade ist er von keinem anderen Ofen älterer Construction er- reicht, und zum starken Glühen von Glas- oder Porzellan-Röhren, zumal für Vorlesungsversuche, wird er wohl dauernd im Gebrauch bleiben.

Vorlesungsversuche.

Das Bild von Hofmann's erfinderischer Thätigkeit würde unvoll- kommen bleiben, wollte man nicht der zahlreichen, fein erdachten und elegant ausgestalteten Versuche gedenken, durch welche er den chemischen Experimentalvortrag bereichert hat. Ausser Robert Bunsen dürfte kein zweiter Chemiker eine gleiche Fruchtbarkeit in der Schaffung neuer, belehrender Vorlesungsversuche entfaltet haben. Nicht weniger als 54 Nummern trägt die Liste derselben, und fast alle Zweige der elementaren Chemie und der zugehörigen physikalischen Gebiete werden davon berührt.

Der erste Versuch stammt aus dem Jahre 1861²⁾ und betrifft die Brennbarkeit des Ammoniaks. Ihm folgte 1865 eine grössere Schaar³⁾, welche auch in der fast gleichzeitig erschienenen »Introduction to modern chemistry« beschrieben sind.

Auf besonders eindringliche Weise wird der didaktische Werth solcher Versuche betont in der originellen »Vorlesung über Vorlesungs- versuche⁴⁾, mit der Hofmann die Mitglieder unserer Gesellschaft bei dem ersten Besuch im neuerbauten Laboratorium 1869 begrüßte. Sein Beispiel und die daran geknüpfte Bitte, dass auch andere Lehrer der Chemie demselben folgen möchten, haben die Anregung zu einem lebhaften Austausch der Erfahrungen auf diesem Gebiete gegeben, und seitdem sind unsere »Berichte« das hauptsächlichste Publications- organ dafür geworden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 107, 37 [1858]. ²⁾ Ann. d. Chem. 115. 285 [1860].

³⁾ Chemical Journal 3, 156.

⁴⁾ Diese Berichte 2, 237 u. 268 [1869].

Den Löwenantheil daran hat allerdings Hofmann selbst gehabt, denn in weiteren fünf Mittheilungen¹⁾ schildert er noch 37 Versuche, welche entweder ganz neu erfunden, oder doch wesentliche Verbesserungen älterer Demonstrationen sind. Es würde zu weit führen, alle einzeln hier zu besprechen; aber ich kann mir doch nicht versagen diejenigen hervorzuheben, welche durch die Leichtigkeit der Ausführung, durch die Schönheit der Erscheinungen oder das Gewicht ihrer Beweiskraft ausgezeichnet sind.

Dahin gehören von den Versuchen rein chemischen Inhalts:

Die Verwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure und salpetrige Säure beim Ueberleiten des mit Sauerstoff gemischten Gases über platinirten Asbest; die Entzündung von Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Jodwasserstoff durch Eingiessen von warmer starker Salpetersäure, ferner die Darstellung von reinem Phosphorwasserstoff aus Jodphosphonium, die Entwicklung von Sauerstoff aus Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Eintropfen in eine glühende Platinretorte und endlich die Synthese des Wassers in grösserem Maassstabe, wobei die gleiche Platinretorte zur Anwendung kommt.

Noch bekannter sind die zahlreichen volumetrischen Versuche, welche zur Demonstration der Gasgesetze dienen und am meisten Nachahmung gefunden haben. Die Elektrolyse des Wassers, der Salzsäure und des Ammoniaks unter den von Hofmann angegebenen Bedingungen, ferner die Explosion von Knallgas oder die Zerlegung des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks durch den elektrischen Funken im Hofmann'schen Vorlesungseudiometer gehören zu dem Grundstock der didaktischen Experimentirkunst.

Bei dem innigen Zusammenhang der chemischen Grundbegriffe mit den Gesetzen der Physik ist eine Erinnerung an letztere in den chemischen Elementarvorlesungen kaum zu vermeiden, und man braucht sich darum nicht zu wundern, dass Hofmann's Erfindungsgabe auch nicht selten auf das physikalische Gebiet übergegriffen hat. Mit welcher Geschicklichkeit er dabei ernstliche Schwierigkeiten zu überwinden wusste, zeigt am besten die einzig dastehende Demonstration des Dulong-Petit'schen Gesetzes²⁾.

Unter den zahlreichen Apparaten, welche für die Vorlesungsversuche eigens construirt werden mussten, haben die verschiedenen Formen des Vorlesungseudiometers, welche nicht allein die bequeme Einführung oder Ableitung der Gase, sondern auch eine rasche Reduction auf denselben Druck gestatten, die meiste Anerkennung gefunden. Eine besondere Erwähnung verdienen noch die Apparate zur Herstellung und Aufbewahrung flüssiger Gase, ein Thermoskop zur Demonstration von Wärmeerzeugung und die Natriumpresse.

¹⁾ Diese Berichte 3, 658 [1870]; 4, 200 [1871]; 7, 530 [1874]; 12, 1119 [1879]; 15, 2656 [1882].

²⁾ Diese Berichte 15, 2672 [1882].

Den volumetrischen Versuchen wird nicht selten der Vorwurf gemacht, dass das Resultat aus der Ferne kaum zu beobachten sei, und dass der didaktische Werth demzufolge in keinem Verhältnisse stehe zu der gar nicht geringen Mühe, welche ihre Vorbereitung erfordert. Wenn auch nicht zu leugnen ist, dass bei der Grösse der heutigen Hörsäle die Beobachtung kleiner Gasvolumina dem unbewaffneten Auge Schwierigkeiten bietet, so kann man doch auch hier dem Zuschauer durch geeignete Marken und durch zweckmässige Beleuchtung sehr zu Hülfe kommen. Zudem ist der Operngucker heutzutage ein so billiges und verbreitetes Hilfsmittel, dass man seinen Gebrauch bei dem Besucher der Experimentalvorträge voraussetzen darf. Ich für mein Theil möchte deshalb trotz der Grösse des von mir benutzten Hörsaals, in dem über 500 Personen Platz finden, durchaus nicht auf die Vortheile verzichten, welche die oben erwähnte Auswahl aus den volumetrischen Versuchen für die Entwicklung der chemischen Theorien bietet, bin aber auch der Ansicht, dass es weder dem Wesen noch der geschichtlichen Entwicklung unserer Wissenschaft entspricht, jene Versuche ausschliesslich als Grundlage des Experimentalvortrages zu wählen.

Anders lagen allerdings die Verhältnisse, als Hofmann die Experimente ersann und die damit ausgestattete »Einleitung in die moderne Chemie« verfasste. Damals tobte noch der Streit über die Atomgewichte, über den Vortheil der veränderten Formulirung und über die allgemeine Bedeutung der in der organischen Chemie zur Anerkennung gelangten Theorien. Den Vorkämpfern der neuen Anschauungen, zu denen Hofmann gehörte, musste es deshalb besonders wünschenswerth sein, dem Avogadro'schen Satze in weitestem Umfange Anerkennung zu verschaffen. Der Appell an die studirende Jugend durch den Elementarunterricht pflegt in solchen Zeiten leichter und rascher zum Ziele zu führen, als die Belehrung der älteren Fachgenossen, und von diesem Gesichtspunkte aus ist Hofmann's Wort und Schrift zweifellos von weitgehendstem Einfluss auf die Verbreitung der neuen Erkenntniss gewesen.

In diesem Sinne darf man auch wohl dem begeisterten Urtheile Tiemann's¹⁾ über den Inhalt und die experimentelle Ausgestaltung der Hofmann'schen Vorlesungen beistimmen, wie mir von vielen Fachgenossen bestätigt wurde, die in dem sechsten und siebenten Decennium des vorigen Jahrhunderts den Meister gehört oder sich als Studirende in die Lectüre seines Buches vertieft haben.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3393 [1892].

Fasst man Hofmann's wissenschaftliche Leistungen als Ganzes zusammen, so fällt neben der ungemeinen Fruchtbarkeit die scharf ausgesprochene Vorliebe für die experimentelle Forschung am meisten in die Augen. Zwar ist ihm das Verständniss für die Bedeutung und den Nutzen der Speculation niemals abhanden gekommen. Im Gegentheil, wo seine Beobachtungen klärend und entscheidend in allgemeinere Streitfragen eingreifen, weiss er ihre Bedeutung in's rechte Licht zu setzen, und rascher als die Mehrzahl seiner Zeitgenossen ist er bis in's hohe Alter den wechselnden Theorien der Chemie gefolgt. Aber selbstschöpferisch hier vorzugehen, hat er stets, und wie es scheint mit Absicht, vermieden. Dass einem so erfahrenen Forscher wie Hofmann, dem eine lebhaft, man kann sagen, künstlerisch veranlagte Phantasie zu Gebote stand, in einer langen, für die Speculation besonders günstigen Periode nicht gelegentlich auch die Construction einer brauchbaren Hypothese gelungen wäre, ist kaum anzunehmen. Aber damit an die Oeffentlichkeit zu treten, entsprach nicht seiner Neigung. Die genaue Bekanntschaft mit der Entwicklungsgeschichte unserer Wissenschaft scheint ihn vielmehr frühzeitig zu der Ueberzeugung geführt zu haben, dass die jeweiligen Vorstellungen, die wir uns von dem Wesen chemischer Vorgänge machen, trotz des Nutzens, den sie für die Zusammenfassung der Beobachtungen gewähren, doch nur Bilder von ephemerer Dauer und beschränkter Gültigkeit sind. Deshalb ist der alte naturwissenschaftliche Grundsatz von der absoluten Souveränität des Experimentes die erste Richtschnur seines chemischen Denkens gewesen, und wenn bei der Arbeit im Laboratorium die Erwartungen der Speculation, wie es so oft vorkommt, der Wirklichkeit gegenüber im Stiche liessen, so pflegte er die jüngeren Fachgenossen mit dem Ausspruch zu trösten: »dann müssen wir es mit der höheren Experimentirkunst versuchen«.

Mit der Theorie, so lange es nützlich schien, und ohne sie, wenn es hinderlich wurde, ist er auf den weiten Streifzügen durch das unermessliche Gebiet der Kohlenstoffverbindungen in feinfühlernder Weise und mit zähester Ausdauer den Erscheinungen gefolgt, grossen Zielen zustrebend, doch jede scheinbar noch so kleine Thatsache beachtend und nicht selten zum Ausgangspunkte neuer Entdeckungen machend.

So sind die gross angelegten und mustergültig durchgeführten Untersuchungen über das Anilin, die Amine, Allylverbindungen, Polyamine, Phosphine, Senföle, Isonitrile, Cyanurverbindungen, Anilinfarben, Holztheeröle und Alkaloïde zu Stande gekommen, welche gleich kühnen Eroberungen dem Reiche der organischen Chemie ebenso viele neue Provinzen als fruchtbares, reich angebautes Gebiet angliederten.

Rechnet man dazu noch die ausserordentlichen Dienste, welche er fast 30 Jahre lang der schnell aufblühenden Industrie der Theerfarben leistete, so ist die Behauptung berechtigt, dass von den Fach-

genossen, die ihre Laufbahn bereits vollendet, ausser Kekulé Niemand in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts einen gleich grossen Einfluss auf den Fortschritt der organischen Chemie ausgeübt hat.

Dass er nebenher Zeit und Kraft fand, manchem anderen Zweige unserer Wissenschaft werthvolle Gaben der Experimentirkunst darzubieten und auch noch umfangreiche schriftstellerische Werke hervorzubringen, ist ein rühmliches Zeichen seiner ungewöhnlichen geistigen Capacität und wird gleichfalls dazu beitragen, in den Augen der Nachwelt das Urtheil der Zeitgenossen zu rechtfertigen, die gewöhnt sind, ihn nach seiner ganzen Persönlichkeit den Heroen der deutschen Chemie, Liebig, Wöhler und Bunsen, anzureihen.

Emil Fischer.