



Insofern es gelingt, die Bildung tertiärer Basen nachzuweisen, ist die vorübergehende Existenz von CH_2Cl äußerst wahrscheinlich, die Auffassung von Michaelis bestätigt, und der monomolekulare Charakter der Reaktion, wie ihn A. W. v. Hofmann und C. A. Martius angenommen hatten, erscheint ausgeschlossen.

Wenn auch heute allgemein die beschriebene Stufenfolge in Form einer Spaltung und nachheriger Reaktion der Spaltprodukte angenommen wird, schien doch zur weiteren Bestätigung die Konstatierung der Bildung tertiärer Basen wünschenswert.

Denn zur Charakterisierung der intramolekularen Austauschreaktionen, wie der Beckmannschen Umlagerung, gehört auch ihre deutliche Unterscheidung von denjenigen Reaktionen, die man doppelte Umsetzung nennt und die in einem Austausch zwischen zwei Molekülen bestehen.

Die folgenden Versuche gliedern sich nach drei Gesichtspunkten:

1. M. Cl. wurde ohne Zusatzmittel verschiedenen Temperaturen ausgesetzt.
2. Es wurde versucht, ob AlCl_3 oder ZnCl_2 im Sinne der Friedel-Craftsschen Reaktion die Kernsubstitution begünstigt und dadurch die Bildung der Toluidine schon bei niedrigerer Temperatur ermöglicht.
3. Das M. Cl. wurde den Bedingungen der Beckmannschen Umlagerung für schwer umzulagernde Oxime unterworfen, d. h. einmal in konz. H_2SO_4 auf 100° , sodann im Beckmannschen Umlagerungsgemisch (Eisessig + Essigsäure-anhydrid + HCl) bis auf 150° erwärmt, um auch hierdurch zu entscheiden, ob ein der Beckmannschen Umlagerung entsprechender Vorgang vorliegt oder nicht.

Prüfung der Reaktionsprodukte.

Inwieweit primäre, sekundäre oder tertiäre Amine in einem Gemische vorliegen, läßt sich hinreichend sicher mit Benzolsulfochlorid nach der Methode von O. Hinsberg¹⁾ ermitteln. Man schüttelt die zu untersuchenden Produkte mit 12-proz. Natronlauge und genügend Benzolsulfochlorid. Nach 2–3 Min. langem Schütteln ist die größte Menge des Chlorids verschwunden. Den Rest entfernt man durch Erwärmen, wobei die Lösung alkalisch bleiben muß. Dabei gehen die Benzolsulfochlorid-Verbindungen der primären Basen in Lösung und können durch Säuren als krystallinische Niederschläge nachgewiesen werden. Die Verbindungen der sekundären Basen sind in der Natronlauge unlöslich und bleiben als Öl oder fester Körper zurück.

Ob beim positiven Ergebnis der Hinsbergschen Reaktion auf primäre Basen wirklich Toluidin entstanden war, wurde in verd. schwefelsaurer Lö

¹⁾ O. Hinsberg, B. 23, 2962 [1890]; 33, 3526 [1900].

sung der erhaltenen Basen mit einem Tropfen konz. Salpetersäure geprüft. In allen Fällen, in denen primäre Amine auftraten, konnte *o*- und *p*-Toluidin an dem Auftreten der blutroten Färbung der Lösung festgestellt werden. Die Chlorkalk-Reaktion ist hier deshalb nicht zuverlässig, weil Anilin sowohl als Reaktionsprodukt zu erwarten ist, wie auch aus dem Ausgangsmaterial nicht vollständig entfernt werden kann.

Soweit es sich um den Nachweis tertiärer Amine handelte, war es erwünscht, die im Reaktionsprodukt in größerer Menge vorhandenen primären Amine von vornherein zu entfernen, was nach W. Schlömann¹⁾ mit großer Schärfe mittels Metaphosphorsäure geschehen kann, welche nur die primären Amine einer ätherischen Lösung des Amingemisches vollständig entzieht.

Die ätherische Lösung des Basengemisches wurde mit möglichst konzentrierter wäßriger Metaphosphorsäure dreimal gut ausgeschüttelt, so daß man sicher war, keine Spur primärer Base in dem Äther zurückgelassen zu haben. Die wäßrige Metaphosphat-Lösung konnte nach Zerlegung des Aminalsalzes mit Natronlauge in der oben geschilderten Weise zum Nachweis von primären Aminen, insbesondere von Toluidin neben Anilin, dienen.

Zur Prüfung auf tertiäre Base neben sekundärer wurde die Methode von E. Fischer²⁾ mit Ferrocyankalium angewandt. Stellt man die Ferrocyankalium-Verbindungen der Amine in salzsaurer Lösung her, so fallen die der primären Basen nur in sehr starken Lösungskonzentrationen der HCl- und Ferrocyankalium-Lösung aus, wohingegen die der tertiären Amine schon in sehr verdünnten Lösungen sich zeigen; in der Mitte zwischen beiden stehen die sekundären Basen. Verwandt wurden 25-proz. HCl und eine verdünnte Ferrocyankalium-Lösung, die wohl Dimethyl-anilin, aber nicht Methyl-anilin in 25-proz. HCl-Lösung fällte.

1. Versuche mit reinem *N*-Methyl-anilin-Chlorhydrat.

Das M. Cl. für alle folgenden Versuche war von C. A. F. Kahlbaum geliefert und wurde, da es grün gefärbt war, zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt. Ein grünlicher Schimmer konnte auch durch wiederholtes Umlösen und Fällen nicht entfernt werden, doch ergab Benzolsulfochlorid keine primäre Base mehr, während die Chlorkalk-Reaktion auf Anilin nie ganz verschwand.

a) M. Cl., in einer Retorte erhitzt, geht bei 235° über, wobei teilweise Destillation, teilweise Sublimation stattfindet. Das gesamte übergegangene Produkt wurde zum Austreiben der Base mit Natronlauge versetzt, diese mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem wäßrigen Destillat unter Zusatz reichlicher Mengen Kochsalz ausgeäthert. Nach Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand daraufhin untersucht, inwieweit primäre und tertiäre Basen gebildet waren.

¹⁾ W. Schlömann, B. 26, 1020 [1893]

²⁾ A. 190, 184 [1877].

Das Resultat dieses Destillationsversuches bestand darin, daß nur sekundäres Amin konstatiert werden konnte, und daß mithin bei der Übergangstemperatur von 235° die Hofmann-Martiusche Reaktion nicht eingetreten war.

b) Eine weitere Temperatursteigerung wurde dadurch erzielt, daß das Ausgangsprodukt M. Cl. in Bombenrohre eingeschlossen und in einem Bombenofen 3 Stdn. auf 260° erhitzt wurde. Nach Fällung mit Natronlauge erwies sich das mit Wasserdampf übertriebene Basengemisch als ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen von primären und sekundären Aminen.

c) Um nun die Entstehung auch tertiärer Amine sicher zu stellen, wurde das wiederum im Bombenrohr eingeschlossene Ausgangsprodukt M. Cl. 4 Stdn. einer noch höheren Temperatur, nämlich 310°, ausgesetzt, die sich bequem in einem Dampfbad mit siedendem Diphenylamin konstant erhalten läßt¹⁾.

Das Reaktionsprodukt, in der gleichen Weise mit Wasserdampf übertrieben, zeigte in dem mit Metaphosphorsäure entfernten Teil mit voller Deutlichkeit die Toluidin-Reaktion, während der Rest mit Ferrocyankalium bei der angegebenen Konzentration einen reichlichen Niederschlag lieferte. Damit ist die Bildung einer tertiären Base nachgewiesen.

2) Versuche mit Aluminiumchlorid und Zinkchlorid.

Schmilzt man M. Cl. mit der gleichen Menge AlCl_3 , so fängt bei 30° (auch bei längerem Stehen, da das Chlorid auf das Krystallwasser des M. Cl. wirkt und dabei eine Temperaturerhöhung stattfindet) eine lebhafte Reaktion an; die Temperatur steigt schnell auf 180°, und es erstarrt beim Abkühlen eine braune, glasartige Masse, eine Doppelverbindung mit Aluminiumchlorid. Bei 180° fängt sie wieder an zu erweichen. Die aus ihr gewonnene Rohbase enthielt kein primäres Amin. Diese Doppelverbindung 3 Stdn. auf 230° erhitzt, also nur 5° unter dem Sdp. des M. Cl., ließ ebenfalls keine primäre Base erkennen.

5 g M. Cl. mit 5 g AlCl_3 in Bombenrohren in dem gleichen Schwefelsäurebad 3 Stdn. auf 240°, also 5° über den Sdp. des M. Cl. erhitzt, ergaben in beiden Fällen nur Spuren von primärem Amin.

Auch bei Steigerung der Temperatur bis zu 260° war ein merklicher Einfluß des Zusatzes von Aluminiumchlorid nicht zu konstatieren, indem hier auch ungefähr gleiche Mengen primärer und sekundärer Basen entstehen.

Entsprechende Versuche mit ZnCl_2 ergaben nur den Unterschied, daß die analoge Doppelverbindung bereits bei 280° übergeht und dabei ein Ge-

¹⁾ vergl. K. Heumann, Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen III. Aufl., Braunschweig 1904, S. 454.

misch von etwa gleichen Teilen primärer und sekundärer Amine liefert. Der wesentliche Faktor bei der Reaktion ist nur die Temperatur, denn je höher dieselbe im Bombenrohr stieg, desto mehr primäres Amin wurde gefunden.

3) Versuche mit freien Säuren als Umlagerungsmittel.

Die folgenden beiden Versuche wurden mit Methyl-anilin »Kahlbaum« ausgeführt, das sich im Gegensatz zu dem oben verwendeten M. Cl. als absolut frei von primären Aminen erwies.

I. 3 g Methyl-anilin wurden unter guter Kühlung in 30 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und dann 3 Stdn. in einem Bombenrohr in siedendem Wasser erwärmt. Nach dem Eintragen in viel Wasser gab die Base, mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit der Chlorkalk-Reaktion keine Spur von primärem Amin.

II. In 20 g Eisessig mit 4 g Essigsäure-anhydrid und 2.7 g Methyl-anilin wurde unter Kühlung HCl bis zur Sättigung eingeleitet, 3 Stdn. auf 150° erhitzt und mit Natronlauge verseift; das dabei resultierende Öl, wie oben geprüft, bestand nur aus sekundärer Base.

Beide Umlagerungsmittel haben also, der Erwartung entsprechend, zu keinem positiven Ergebnis geführt.

Schlußfolgerung.

Durch den Nachweis tertiärer Basen ist gezeigt worden, daß die Deutung der Bildung von Toluidinen aus Methyl-anilin-Chlorhydrat als intramolekulare Austauschreaktion zwischen CH_3 und H sehr unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich geworden ist. Jedenfalls führt, wie Michaelis annahm, nach vorhergehendem Zerfall in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ und CH_2Cl eine bimolekulare Reaktion zwischen den beiden Spaltprodukten zu den Toluidinen. Denn ohne frei werdendes CH_2Cl erscheint die Bildung der nachgewiesenen tertiären Basen ausgeschlossen.

Daß die Umlagerungsbedingungen, die für Oxime gelten, die Reaktion nicht hervorrufen, bestärkt diese Meinung.

Deshalb fällt die hier betrachtete Reaktion nicht in die Reihe der intramolekularen Austauschreaktionen, die der Beckmannschen Umlagerung analog sind. Für den Eintritt des Methyls in den Phenylrest darf daher keine bestimmte Bindestelle angenommen werden, die schon von vornherein im Ausgangsprodukt durch eine Nebenbindung begünstigt wäre. Vielmehr wird das Methyl in der zweiten anzunehmenden Teilreaktion nach den Stellen dirigiert, die den allgemeinen Substitutionsregeln entsprechen, nämlich nach der *ortho*- und *para*-Stellung.

Berlin-Dahlem, den 17. Februar 1922.