

solche sogar meistens in der frisch bereiteten Verbindung nachgewiesen und in vielen Fällen quantitativ bestimmt werden konnte. Der Gehalt an Kohlensäure variierte bei frisch bereiteten Krystallen zwischen 0.3 und 1.28 pCt.; eine Portion, die 20 Stunden im offenen Gläschen stand, ergab einen Gehalt von 3.52 pCt.

Das Krystallwasser des Hydrats wird im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure allmählich theilweise abgegeben. Nach längerem Erhitzen auf etwa 120° C. wurde ungefähr die Hälfte des Wassers freigelassen, während die auf 220° erhitzte Substanz nur noch sehr wenig Krystallwasser festhielt, welches durch directe Einwirkung der Flamme vertrieben wurde.

Wirft man die Substanz in kleinen Mengen auf Wasser, so bewegt sie sich ähnlich dem Natrium sehr lebhaft auf dessen Oberfläche und wird dabei schnell aufgelöst.

Berlin, den 24. Februar 1887.

#### 118. V. Merz und P. Müller: Monotolyl- und Dytolylamine aus den drei isomeren Kresolen.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wir haben vor Kurzem mitgetheilt, dass beim Erhitzen des Benzolphenols mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak oder mit den entsprechenden Bromverbindungen Monophenyl- und Diphenylamin in grosser Menge entstehen <sup>1)</sup>.

Nach Art des Benzolphenols reagiren mit obigen Substanzen unter gleichen Umständen auch die isomeren Kresole.

Das Verhalten des Parakresols zu Chlorzink-Ammoniak allein ist übrigens schon von C. Buch <sup>2)</sup> studirt worden. Buch hat wohl primäres, aber nicht mit Sicherheit sekundäres Tolyllamin darstellen können.

Unsere ersten, mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium ausgeführten Versuche ergaben ohne Weiteres beträchtliche Mengen sowohl des Mono- als des Di-*p*-tolylamins. Wir arbeiteten daher zunächst ausschliesslich mit den eben genannten Bromverbindungen. Spätere Versuche bewiesen jedoch die vollständige Brauchbarkeit der Mischung von Chlorzink-Ammoniak und Salmiak.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2637.

Vermuthlich hatte Buch's Chlorzinkammoniak nicht die richtige Beschaffenheit, auch operirte er ohne Salmiak, welcher, wie unsere erste Abhandlung zeigt, die Reaction des Chlorzink-Ammoniaks mit Phenolen (spec. für Benzolphenol bewiesen) erklecklich fördert.

### I. Parakresol.

Dieses Phenol wurde mit seinem dreifachen Gewicht Bromzink-Ammoniak und gleichem Gewicht Bromammonium vierzig Stunden auf 300—310° erhitzt.

Der Rohrinhalt bestand aus zwei undeutlich getrennten Schichten; die höheren, viel dunkler gefärbten Theile waren namentlich an der Oberfläche deutlich erkennbar blätterig krystallinisch. Wasser hatte sich reichlich gebildet. Druck in den Röhren fast Null.

Die Reactionsmasse wurde im Rohre selbst mit verdünnter, warmer Salzsäure wiederholt ausgezogen. Ungelöst blieb viel zähe, harzartige, dunkle Substanz. Diese Substanz ist zunächst mit Aether allein, dann mit diesem und mit salzsäurehaltigem Wasser rückfliessend erwärmt worden; sie löste sich schliesslich bis an etwas kohleartigen Rückstand.

Wir haben die verschiedenen sauren, wässerigen, sowie den ätherischen Auszug nach dem bei der Darstellung des Monophenyl- und Diphenylamins gebrauchten Verfahren (s. l. c.) verarbeitet.

Die hierbei gemachten Beobachtungen gleichen den früher gesammelten Erfahrungen, sodass auf diese verwiesen werden kann.

Also reagiren das Bromzink-Ammoniak und Bromammonium auch mit dem Parakresol unter Bildung von primärem und secundärem Amin.

Zwei andere, mit derselben Mischung des Parakresols und der Bromverbindungen bei 300—310° und bei 330—340° ausgeführte Versuche bestätigten dieses Ergebniss, aber bei der höheren Temperatur war erheblich mehr kohleartige Substanz entstanden.

Ganz analog, wenigstens in qualitativer Beziehung, gestaltete sich das Resultat beim Erhitzen des Parakresols mit seinem vierfachen Gewicht Chlorzink-Ammoniak und gleichen Gewicht Salmiak auf 330 bis 340°. Die völlig dunkle Reactionsmasse im Versuchsrohr liess übrigens hier kaum verschiedene Schichten erkennen; auch war sie an der Oberfläche, soweit ersichtlich, nicht krystallinisch. Methode der Verarbeitung wie bei den Versuchen mit den Bromverbindungen.

Nun zunächst einige Worte über die Beschaffenheit der nicht anders als früher das Anilin und Diphenylamin abgeschiedenen Tolyamine.

*p*-Toluidin. — Die mittelst Aether isolirte, noch undestillirte Base bildete ein braunes, nicht unangenehm riechendes Oel, welches bald blätterig krystallinisch erstarrte und der Hauptmenge nach von

198—200° siedete. Durch Krystallisation aus warmem Petroläther wurden schön weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 45° des reinen *p*-Toluidins erhalten. Auch krystallirte die Acetylverbindung unserer Base aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln, welche bei 145° und nach erneuter Krystallisation, ganz so wie das völlig reine *p*-Acetoluid, bei 147° schmolzen.

Di-*p*-tolylamin. — Das rohe secundäre Amin (Rückstand aus Aether; s. beim Diphenylamin), eine dunkle krystallinische Masse, siedete nahezu vollständig von 320—330°, bei wiederholter Destillation von 320—327°, und zwar in der Hauptsache von 320—324°. Behufs Reinigung wurde es aus seiner Lösung in Aether-Petroläther durch trockenen Chlorwasserstoff gefällt, abfiltrirt, mit chlorwasserstoffhaltigem Aether-Petroläther gewaschen (Filtrat gab blos geringen, wenig erquicklichen Verdampfungsrückstand), dann mit Natronlauge wieder frei gemacht.

Nun destillirte das Präparat von 320—321°; aus verdünntem, warmem Weingeist krystallisirte es in langen, weissen Nadeln vom normalen Schmelzpunkt 79°. Concentrirte Salpetersäure bewirkte die das Di-*p*-tolylamin kennzeichnende Gelbfärbung.

Dass dieser Körper,  $C_{14}H_{15}N = (C_7H_7)_2NH$ , vorlag, bestätigte eine Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
C	85.28	85.07 pCt.
H	7.62	7.95 »

Noch sei hier angeführt, dass Girard, de Laire und Chapeautot (Ann. Chem. Pharm. 140, 346) den Kochpunkt ihres aus *p*-Toluidin und dessen Salzsäureverbindung bereiteten Di-*p*-tolylamins zu 355—360° angeben. Doch ein in solcher Weise dargestelltes Präparat destillirte nicht anders als unser Ditolylamin, bei 320—321°. Diphenylamin siedete am gleichen Thermometer unter identischen Umständen zwischen 295—296°.

Neben den beiden Tolyaminen fand sich bei allen Versuchen noch unverändertes Parakresol vor, welches bei circa 198—200° siedete.

Nachfolgend eine Uebersicht der verschiedenen Versuchsergebnisse:

Die betreffenden Versuche sind stets mit 20 g Parakresol, I.—III. ausserdem mit 60 g Bromzink-Ammoniak und 20 g Bromammonium, IV. und V. mit 80 g Chlorzink-Ammoniak und 20 g Salmiak vorgenommen worden.

Versuchstemperatur bei I. und II. 300—310°, sonst 330—340°. — Operationsdauer durchweg 40 Stunden.

Ausführung der quantitativen Bestimmungen wie bei den Aminen aus Benzolphenol.

	I.	II.	III.	IV.	V.
<i>p</i> -Toluidin . . . . .	25	25	24.5	45	41.5 pCt.
Di- <i>p</i> -tolylamin . . . . .	40	37.5	41	31.5	30 »
Kohlartige Substanz . . . . .	2.5	3	5.5	6	8 »
Unverändertes <i>p</i> -Kresol . . . . .	27.5	30	22	11	10.5 »

## II. Orthokresol.

Wir erhitzen 10 Theile Orthokresol mit 30 Theilen Bromzink-Ammoniak und 10 Theilen Bromammonium 40 Stunden auf 300 bis 310°, bei einem anderen Versuch auf 315—320°.

Der Rohrinhalt bildete eine undeutlich zweischichtige, hellgraue, in den oberen Theilen mit dunklem Oel imprägnirte, dadurch selbst dunkel scheinende, übrigens deutlich nadelig krystallinische Masse. Beträchtliche Wasserbildung. Druck im Rohr gleich null.

Aehnlich wie oben beschaffen war auch die aus je einem Theil *o*-Kresol und Salmiak mit 4 Theilen Chlorzink-Ammoniak bei 40stündigem Erhitzen auf 330—340° entstandene Masse.

Methode der Verarbeitung wie beim *p*-Kresol. Resultate analog. *o*-Toluidin. — Das zunächst als dunkles Oel erhaltene Orthotoluidin ging der Hauptmenge nach bei 197—200° und so gut wie farblos über. Seine Acetylverbindung (mittels Essigsäureanhydrid dargestellt) krystallisirte aus warmem Wasser in feinen weissen Nadeln vom normalen Schmelzpunkt 107°. Im Uebrigen gab das aus *o*-Kresol dargestellte *o*-Toluidin mit Chlorkalklösung u. s. w. die für dieses Amin bekannten, so sehr charakteristischen Farbenreactionen.

Di-*o*-tolylamin. — Secundäres Tolyamin hatte sich bei 300 bis 310° nur sehr wenig, bei 315—320° zwar mehr, aber doch noch nicht reichlich gebildet.

Das rohe Amin, ein dunkles Oel, ging meistens von 300—310° als ein hellgelbes, öliges Liquidum über. In zwei Fällen erstreckte sich das Kochen bis über 320°. Nur Base von nicht sehr ungleichmässigem Siedepunkt lässt sich unschwer reinigen. Sie wurde zu dem Behufe in ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, der entstandene gelbliche, pulverige, krystallinische Niederschlag mit chlorwasserstoffhaltigem Aether abgewaschen und dann mit Lauge digerirt. Die ausgeschiedene und mit Aether wieder gesonderte Base destillirte nun von 305—308°, während Diphenylamin unter gleichen Umständen bei 295—296° kochte. Girard und Willm (Bl. 25, 48) geben den Kochpunkt des Di-*o*-tolylamins zu 304—308° an.

Unser Präparat bildete, frisch destillirt, ein nur schwach gelbliches Oel, welches bei längerem Aufbewahren und sogar in einer Eis-Kochsalzmischung nicht erstarrte.

Die Analyse des Oels entsprach den Erwartungen.

Gefunden 85.12, 7.85 und 7.07 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, berechnet für das Di-*o*-tolylamin siehe bei der isomeren Paraverbindung.

Noch sei erwähnt, dass die verdünnte, nahezu farblose Lösung der Diorthoverbindung in concentrirter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure ( $\text{KNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nacheinander gelb, grün und rothbraun wird; geringe Mengen salpetriger Säure ( $\text{KNO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) verursachen eine rasch verschwindende purpurrothe, dann eine rothviolette und schliesslich eine langandauernde blauviolette Färbung.

Quantitative Versuchsergebnisse:

Kresolmenge überall 20 g. Dazu kommen bei Versuch I. und II. je 60 g Bromzink-Ammoniak und 20 g Bromammonium, bei Versuch III. und IV. je 80 g Chlorzink-Ammoniak und 20 g Salmiak.

Zeitdauer des Erhitzens stets 40 Stunden.

Temperatur bei I. 300—310°, II. 315—320°, III. und IV. 330 bis 340°.

	I.	II.	III.	IV.
<i>o</i> -Toluidin . . . . .	28	50.3	48	55 pCt.
Di- <i>o</i> -tolylamin . . . .	2.5	10	7	7.5 «
Kohleartige Substanz . .	2.5	3	6.5	5 «
Unverändertes <i>o</i> -Kresol .	61	27	32	30 «

### III. Metakresol.

Ganz gleich wie das *p*- und *o*-Kresol wurde der isomere Metakörper mit überschüssigem Bromzink-Ammoniak und Bromammonium auf 300° und darüber erhitzt.

Der Rohrinhalt bestand aus einer gelbbraunen unteren, sowie einer dunklen oberen Schicht mit krystallinisch aussehender Oberfläche und ziemlich viel eingemischtem dunklem Oel. Dazu kamen zahlreiche Wassertropfen.

Auch beim Erhitzen des *m*-Kresols mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak entstand eine zwar wenig deutlich geschichtete, aber sonst ähnl. aussehende Reactionsmasse.

Verarbeitung und Resultate wie beim *p*-Kresol.

*m*-Toluidin. — Die rohe, noch dunkel gefärbte Base destillirte von 200—210° und nach der Reinigung, unter intermediärer Bereitung ihres salzsauren Salzes (Fällung aus Aether), zwischen 202 bis 205°. Anilin siedete c. p. bei 183—184°. Der Kochpunkt des *m*-Toluidins soll 197° sein. doch theilt Lorenz<sup>1)</sup> mit, dass die Temperatur zuletzt auf 205° stieg. Uebrigens erfuhr unsere Base einerseits mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, anderseits mit verdünnter Schwefelsäure, Chlorkalklösung und Aether die für das *m*-To-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 180.

luidin angegebenen sehr charakteristischen Farbenreactionen. Ihr Acetyl-derivat (bereitet mit Essigsäureanhydrid) schoss aus warmem Wasser in ganz feinen, weissen Nadeln an, denen der schon bekannte Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  zukam.

Di-*m*-tolylamin. — Das dunkle ölige Rohamin siedete fast vollständig von  $320$ — $330^{\circ}$ . Es wurde, wie schon besprochene andere Amine, in Form seiner Salzsäureverbindung gereinigt und aus dem krystallinischen, ganz weissen Salz mit Lauge frei gemacht. Nun kochte die Base von  $321$ — $324^{\circ}$  (Kochpunkt des Diphenylamins  $295$ — $296^{\circ}$ ), während Kossak<sup>1)</sup> für das Di-*m*-tolylamin  $319$ — $320^{\circ}$  angiebt. Sie bildete übrigens ein hellgelbes, dickes Oel, das bei  $-12^{\circ}$  noch nicht erstarrte.

Das Analysenergebniss stimmte auf den erwarteten Körper.

Gefunden 85.08 und 7.84 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet für ein Ditolylamin s. a. a. O.

Durch wenig salpetrige Säure (Nitrit in concentrirter Schwefelsäure) wird die Lösung des Di-*m*-tolylamins in concentrirter Schwefelgrün mit Blaustich tingirt; zunächst springt die Farbe rasch in's Gelbe über, aber auf Zusatz von mehr salpetriger Säure tritt sie neuerdings und nun dauerhafter ein.

Salpetersäure (Salpeter mit Schwefelsäure) erzeugt in der Schwefelsäurelösung eine gelbe, dann gelbbraune Färbung und bei stark vermehrtem Zusatz ein eher gelb- als blaustichiges Grün.

#### Quantitative Versuchsergebnisse.

Gewichtsmengen der Ingredientien wie bei den analogen Versuchen mit *p*- und *o*-Kresol.

I. und II. Versuche mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium, III. Versuch mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak.

Versuchsdauer wieder 40 Stunden.

Temperatur bei I. und II.  $300$ — $320^{\circ}$ , bei III.  $330$ — $340^{\circ}$ .

	I.	II.	III.
<i>m</i> -Toluidin . . . . .	29	27	25 pCt.
Di- <i>m</i> -tolylamin . . . .	53	51	47.5 «
Kohleartige Substanz . .	2.5	4	5 «
Unverändertes <i>m</i> -Kresol	10.5	10	16 «

Noch sei erwähnt, dass bei nachträglichen Versuchen die rohen Reaktionsmassen der Kresole mit den Halogenzink-Ammoniak- und Halogenammoniumverbindungen aus den Einschmelzröhren direct in einen Destillirkolben (am besten im Oelbad erwärmter Metallkolben) gebracht und mit ammoniakhaltigem Wasserdampf von  $180$ — $200^{\circ}$  behandelt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1091.

worden sind, mit dem die primären und secundären Amine, sowie das noch unveränderte Kresol leicht übergangen. Trennung dieser Körper im Destillat auf üblichem Wege. — Das abgeänderte Verfahren empfiehlt sich durch Expeditivität.

#### Zusammenfassung.

Werden die drei isomeren Kresole mit überschüssigem Bromzink-Ammoniak und Bromammonium oder den correspondirenden Chlorverbindungen anhaltend auf 310—340° erhitzt, so verwandeln sie sich in die ihnen entsprechenden Monotolyl- und Ditolylamine.

Die gesammte Aminaubeute betrug bis über 70, 60 und 75 pCt. vom Gewichte des angewandten Para- resp. Ortho- und Metakresols.

Von den secundären Basen entsteht das Di-*o*-tolylamin nur in geringer, die isomere Para- und ebenso die Metaverbindung in reichlicher Menge.

Neben den Aminen bildete sich stets etwas dunkle, kohleartige Substanz. Auch war immer noch unverändertes Phenol nachzuweisen.<sup>1)</sup>

Zürich. Universitätslaboratorium.

#### 119. A. Michael und G. M. Browne: Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Vor einigen Monaten<sup>2)</sup> haben wir über eine neue Bromzimmtsäure berichtet, die bei der Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropionsäure entsteht. Kurz darauf erschien eine Mittheilung von E. Erlenmeyer<sup>3)</sup> über denselben Gegenstand, wonach bei dieser Reaction zuerst eine bei 153° schmelzende isomere Säure gebildet wird, die durch Behandlung mit Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung in unsere Säure übergeht. Erlenmeyer giebt ferner eine chemische Erklärung der Constitution von vier Bromzimmtsäuren und anderen ähnlichen scheinbar abnormen Isomeriefällen. Wir möchten unsere

<sup>1)</sup> Ueber die Umwandlung noch höher molecularer Homologen des Benzolphenols in Amine wird von anderer Seite berichtet werden. V. Merz.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1378.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1936.