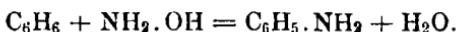


Da Hr. A. Kötz in der wiederholt erwähnten Abhandlung ausdrücklich hervorhebt, dass er die bereits von ihm ausgeführte Reaction zwischen den Natriumsalzen der drei Xylylensulfhydrate und Methylenjodid auch auf das Aethylenbromid, Trimethylenbromid, Xylylenbromid und andere Halogenverbindungen auszudehnen beabsichtige, so ist demnach unser beiderseitiges Arbeitsgebiet in dieser Reihe scharf abgegrenzt.

274. C. Graebe: Ueber eine directe Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Bisher war keine Methode bekannt, die es ermöglicht, direct die Aminogruppe in Kohlenwasserstoffe einzuführen. Mit Hilfe von Hydroxylamin ist es mir nun gelungen, eine derartige Synthese aromatischer Basen zu bewerkstelligen. Erwärmt man feingepulvertes, salzaures Hydroxylamin mit Benzol und Chloraluminium, so entsteht Anilin:



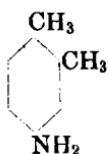
Die Ausbeute an Anilin war nur eine sehr geringe. An Stelle von Chloraluminium lässt sich auch Eisenchlorid benutzen; bei Anwendung von Chlorzink trat dagegen keine Anilinbildung ein.

Aus Toluol wurde ein Toluidin erhalten, welches in einer Kältemischung sofort erstarnte, sich aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder verflüssigte. Es wurden 10 g salzaures Hydroxylamin, 12 g Chloraluminium und 50 g Toluol während 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurden Wasser und etwas Salzsäure zugefügt und das unveränderte Toluol noch einige Male mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten salzauren Lösungen wurden mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb 1—1.1 g einer Base zurück, welche aus 90 pCt. *p*-Toluidin und 10 pCt. *o*-Toluidin bestand. Diese Bestimmung wurde mittels einer ätherischen Lösung von Oxalsäure ausgeführt. Das unlösliche Oxalat lieferte reines Paratoluidin. Aus dem im Aether löslichen Oxalat wurde die Base in Freiheit gesetzt und acetylirt und so *o*-Acet toluidin vom Schmp. 108—110° erhalten. Bei kürzerem Erwärmen obigen Gemenges war die Ausbeute wesentlich geringer.

Genauer studirt wurde die Ueberführung von *o*-Xylo in Xylin. Es zeigte sich hierbei, dass auf die Ausbeute, außer der Zeitdauer, auch die Reactionstemperatur von wesentlichem Einfluss ist.

Bei fünfstündigem Erwärmen von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat, 11—12 g Chloraluminium und 50 g *o*-Xylol während 5 Stdn. im Wasserbade, betrug die Xylinidmenge 3 g, und bei längerem Erwärmen bis zu 12 Stdn. 3.5 g. Nach sechsstündiger Reactionsdauer tritt schon keine wesentliche Vermehrung der Ausbeute mehr ein; auch hört dann die Entwicklung von Chlorwasserstoff auf. Bei ein- bis drei-stündigem Erwärmen war die Menge der gebildeten Basen geringer. Das bei diesen Versuchen erhaltene Xylinid erstarrt in einer Kältemischung, wird aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder flüssig. Durch Krystallisation aus Ligroin wurden gut ausgebildete Prismen erhalten, welche bei 48—49° schmelzen und ein Acetyl-derivat vom Schmp. 99° liefern.

Das so isolirte Xylinid entspricht also dem 4-Amino-1.2-xylol.



Um auf eine Beimengung von 3-Amino-*o*-xylol zu prüfen, wurde versucht Letzteres, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist durch theilweises Aufthauen der abgekühlten Base und nachheriges Acetylieren in Form des Acetyl-derivats zu isoliren. Es war aber nicht möglich, das 3-Acetylaminoxylol aus dem Gemisch abzuscheiden. Immerhin spricht der Umstand, dass das synthetische Xylinid in einer Kältemischung erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wird, dafür, dass dem Hauptproduct, dem 4-Amino-*o*-xylol, etwas der isomeren Verbindung beigemischt ist. Das nicht in Reaction getretene *o*-Xylol wurde bei obigen Versuchen fast quantitativ wieder gewonnen. Es enthielt nicht ganz 1 g einer in Säuren unlöslichen, stickstofffreien, starkgefärbten, harzigen Substanz beigemengt, von der es sich leicht durch Destillation trennen liess. Von 50 g *o*-Xylol wurden 44—45 g zurückgewonnen.

Nach den bisherigen Versuchen wurde die beste Ausbeute an Xylinid bei Wasserbadtemperatur erhalten.

Als versucht wurde, die Reaction bei 135—140° im Oelbad durchzuführen, erfolgte eine so heftige Einwirkung, dass ein Theil des Kolbeninhaltes herausgeschleudert wurde. Beim Erwärmen im Kochsalzbad auf 107—108° war die Salzsäureentwicklung anfangs viel stärker als bei 98—100°, aber die Ausbeute betrug nur 1.3—1.5 g statt 3—3.5 g. Bei einer Darstellung, bei welcher im Schwefelkohlenstoff gelöstes *o*-Xylol mit Chloraluminium und salzaurem Hydroxylamin am aufsteigenden Kübler erhitzt wurde, hatten sich statt obiger Mengen nur 0.1 g gebildet. Die dem Siedepunkt des Schwefelkohlen-

stoffs entsprechende Temperatur ist also in diesem Fall für die Aminbildung zu niedrig.

m-Xylol lieferte eine geringere Ausbeute an Xylidin als *o*-Xylol. Bei Anwendung von 10 g salzaurem Hydroxylamin und fünfständigem Erwärmen im Wasserbade war die Menge der gebildeten Base nur 1.1 g. Dieselbe besteht aus 4-Amino-1-3-xylol und nach einem Acetylirungsversuch wohl ausschliesslich aus demselben. Es wurde sofort das bei 120° schmelzende Acetyl derivat erhalten, dessen Schmelzpunkt auch beim Umkristallisiren sich nicht änderte.

Das *p*-Xylol ergab eine sehr viel kleinere Ausbeute, was ja zu erwarten war, da die Aminogruppe zu keinem der Methyle in Parastellung treten kann. 10 g salzaures Hydroxylamin, 12 g Chloraluminium und 50 g *p*-Xylol lieferten nur 0.5 g 2-Amino-1.4-xylol. Durch Acetylirenen entstand das entsprechende Acetyl derivat vom Schmp. 180°.

Aus Mesitylen wurden bei sechsständiger Reactionszeit und bei Anwendung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat 1 g Mesidin, welches bei 130° destillirte und beim Acetylirenen Krystalle vom Schmp. 218° lieferte, erhalten.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die Gegenwart von Methylgruppen im Benzol den Eintritt von Amid befördert. Freilich kann die geringere Ausbeute, welche Benzol liefert, auch zum Theil daher röhren, dass die Temperatur nicht bis 100° steigen kann. Dass das *p*-Xylol so wenig Xylidin liefert röhrt offenbar daher, dass keine zu einem der Methyle freie Parastellung vorhanden ist. Aus einem Vergleiche der Ausbeuten aus *o*-Xylol einerseits und *m*-Xylol und Mesitylen andererseits zeigt sich, dass die Amidogruppe weniger leicht ein Wasserstoffatom ersetzt, welches einer Methylgruppe als einem Wasserstoffatom benachbart ist, dass aber sonst eine zweite Methylgruppe die Wirkung der ersten verstärkt.

Eine Zusammenstellung der Ausbeuten der unter denselben Versuchsbedingungen angeführten Darstellungen wird am besten den Einfluss der Methylgruppen sowie deren Stellung veranschaulichen. Bei 5—6-stündigem Erwärmen im Wasserbade wurde bei Anwendung von 10 g salzaurem Hydroxylamin 12 g Chloraluminium und 50 g Kohlenwasserstoff erhalten:

aus Toluol	1—1.1 g	Aminoderivate
» <i>o</i> -Xylol	3—3.5 »	»
» <i>m</i> -Xylol	1.1—1.2 »	»
» <i>p</i> -Xylol	0.5 »	»
» Mesitylen	1.2 »	»

Als in Schwefelkohlenstoff gelöstes Naphtalin mit Chloraluminium und salzaurem Hydroxylamin erwärmt wurde, traten nur durch den Geruch wahrnehmbare Spuren von Naphtylamin auf. Die

Einwirkungstemperatur war, entsprechend den beim *o*-XyloL gemachten Beobachtungen, zu niedrig. Es wurden deshalb 10 g salzaures Hydroxylamin, 12 g Chloraluminium und 20 g Naphtalin während 5 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Es liessen sich 0.3 g Naphtylamin isoliren. Wie aus dem Schmelzpunkt und den Eigenschaften hervorgeht, hatte sich ein Gemenge von α - und β -Naphtylamin gebildet. Das Vorhandensein des Letzteren wurde mit Hülfe der von Lachowitz und Bandrowski beschriebenen rothen Verbindung mit Kupfersulfat nachgewiesen. Dieser Versuch soll in grösserem Maassstabe wiederholt werden, damit die Mengenverhältnisse bei der Base festgestellt werden.

In der Hoffnung, diese neue Synthese weiter zu verallgemeinern, habe ich noch Versuche angestellt, Benzol und Chloraluminium auf Phenylhydroxylamin und auf *p*-Tolylhydroxylamin einwirken zu lassen, um so vielleicht Diphenylamin oder Tolylphenylamin zu erhalten. Es schien sich bei den Versuchen mit Phenylhydroxylamin etwas Diphenylamin gebildet zu haben, aber jedenfalls sehr wenig, sodass ein sicherer Nachweis bisher nicht möglich war. Das Phenylhydroxylamin hatte sich zum grossen Theil in Azobenzol und das Tolylhydroxylamin in Azotoluol verwandelt. Tolylphenylamin liess sich aus dem Reactionsproduct nicht isoliren.

Ferner habe ich Benzophenonoxim mit Benzol und Chloraluminium erwärmt, um zu untersuchen, ob sich hierbei das Phenylimid des Benzophenons, $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_5$, bilde. Es ergab sich aber, dass unter diesen Umständen das Oxim des Benzophenons entsprechend der Beckmann'schen Umlagerung in Benzanilid verwandelt wird, welches den Schmp. 160° zeigte, bei der Analyse der Formel $C_{13}H_{11}ON$ genau entsprechende Zahlen gab und beim Kochen mit Natronlauge Anilin und benzoësaures Natrium lieferte. Aus dem Reactionsproduct konnte kein Benzophenphenylimid isolirt werden.

Bei den obigen synthetischen Versuchen bin ich auf's Beste von meinem Privatassistenten Hrn. Dr. O. Eckstein unterstützt worden.

Ob diese neue Bildungsweise aromatischer Amine neben dem theoretischen Interesse auch ein praktisches erlangen wird, scheint nach den bisherigen geringen Ausbeuten nicht sehr wahrscheinlich. Doch soll dieselbe auch in dieser Richtung noch weiter studirt werden.

Eine erste Mittheilung über die Synthese von Anilin, Toluidin und Naphtylamin hatte ich am 14. März in der hiesigen chemischen Gesellschaft gemacht, ein Bericht darüber ist in die Chemiker-Zeitung (1901, 268) gelangt. Hierdurch veranlasst, hat Hr. Dr. F. Jaubert in einer in den Comptes rendus (1901, 841) erschienenen Notiz mitgetheilt, dass er gleichfalls aus Benzol, Hydroxylamin und Chloraluminium Anilin und aus Toluol das *p*-Toluidin erhalten habe.

Genf, Universitätslaboratorium.