

mit Metall in Berührung liess, dann aber auch, weil die Umbildung der Senföle in Nitrile, soweit meine Erfahrungen reichen, nur sehr langsam und unvollkommen von statten geht. Ich habe nämlich, grade im Hinblick auf die hier angeregte Frage, die Entschwefelung des Phenylsenföls mit metallischem Kupfer des Oefteren ausgeführt, und zwar in ganz erheblichem Maasstabe, aber statt einer befriedigenden Ausbeute, wie sie Hr. Weith beschreibt, stets nur ganz wenige Procente Benzoznitril erhalten, so dass ich fast glauben muss, unter wesentlich anderen Bedingungen gearbeitet zu haben, obwohl ich nach Kräften bemüht gewesen, genau das angegebene Verfahren einzuhalten. Die Einwirkung des Kupfers auf das Phenylsenföl stellte sich in meinen Versuchen als ein sehr complexer Zersetzungsprocess dar, dessen Hauptproduct keineswegs Isobenzoznitril oder das isomere Benzoznitril, sondern neben harzigen Substanzen ein krystallinischer Körper ist, von dem man bei der Destillation der Masse sehr erhebliche Mengen gewinnt. Diese von mir bei der Behandlung des Phenylsenföls mit metallischem Kupfer erhaltenen Krystalle erwiesen sich als schwefelhaltig und wurden nach Entfernung der in reichlicher Menge gleichzeitig gebildeten harzartigen Materien, durch die Beobachtung der Eigenschaften und durch eine Schwefelbestimmung als gewöhnlicher Diphenylharnstoff erkannt. Die Analyse ergab 14.33 pCt., die Theorie verlangt 14.03 pCt. Schwefel.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen Hrn. A. Helms für seine werthvolle Hülfe bei Ausführung der beschriebenen Versuche zu danken.

153. A. W. Hofmann: Ueber Methylanilin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCVIII; vorgetragen vom Verfasser.)

Als ich vor mehr als zwanzig Jahren das Methylanilin entdeckte¹⁾, hab' ich mir nicht träumen lassen, dass dieser Körper dereinst Gegenstand einer schwunghaften Fabrikation werden würde.

Meine Untersuchungen über die Anilinfarbstoffe, haben mich in letzter Zeit mit den Methylderivaten des Anilins wieder mehrfach in Berührung gebracht und einige fragmentarische Erfahrungen, welche ich über diese Körper eingesammelt habe, scheinen mir der Veröffentlichung nicht ganz unwerth.

Das „Methylanilin“, welches im Handel vorkommt, ist weit entfernt, eine reine Verbindung zu sein; es enthält fast immer reichliche

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 150.

Mengen von Anilin und Dimethylanilin. Für verschiedene Zwecke, zumal aber für die bessere Erkenntniss der durch Oxydation aus dem Methylanilin entstehenden Farbakkömmlinge, war es mir von Interesse das Monomethylanilin im Zustande vollendeter Reinheit aus dem leicht zugänglichen Handelsproducte darzustellen. Nach einigen Versuchen fand ich eine Methode, welche nichts zu wünschen übrig lässt; sie gründet sich auf dasselbe Princip, das ich früher für die Trennung der Aethylbasen verwerthet habe¹⁾.

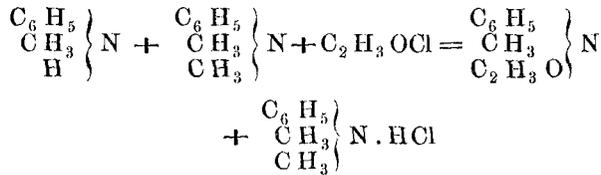
Das mir zur Verfügung stehende Material siedete sehr constant zwischen 190⁰ und 193⁰; mit Chlorkalk zeigte es nur noch eine geringe Anilinreaction. Es enthielt gleichwohl noch sehr nennenswerthe Mengen Anilin, wie sich alsbald ergab, als das Oel mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde. Augenblicklich schieden sich reichliche Mengen eines krystallinischen Sulfates ab, welches sich bei näherer Untersuchung als reines Anilinsulfat erwies. Die Krystalle wurden von Zeit zu Zeit entfernt, indem man die Flüssigkeit — ungelöste Base und Sulfatlösung — durch Leinwand abpresste, und der Zusatz von Schwefelsäure eingestellt, sobald das Filtrat noch weiter mit ein Paar Tropfen Schwefelsäure versetzt, zur Bildung von Krystallen nicht länger Veranlassung gab.

Indem man das Gemenge von Basen und Sulfaten mit Alkali behandelte, gewann man eine Mischung von Methylanilin und Dimethylanilin, welches höchstens noch Spuren von Anilin enthalten konnte. Die Trennung dieser beiden Basen liess sich nun leicht durch Acetylirung bewerkstelligen, insofern nur noch das Monomethylanilin eine Acetverbindung zu erzeugen im Stande war.

Die Acetgruppe konnte entweder durch Behandlung mit Eisessig oder aber durch die Einwirkung von Acetylchlorid in das Methylanilin eingeführt werden. Die erstere Methode ist sehr zeitraubend und bewirkt zuletzt doch keine vollständige Umwandlung, während die letztere eine momentane und vollständige Umbildung bedingt.

Das Chloracetyl wirkt mit grosser Heftigkeit auf die wasserfreien Amine ein; man lässt es am besten durch einen Tropftrichter in den Ballon eintreten, welcher mit Rückflusskühler versehen ist. Sobald sich die Mischung nicht mehr erheblich erwärmt, ist die Reaction vollendet und man hat nun je nach den Verhältnissen, in denen beide Basen vorhanden waren, ein Gemenge verschiedener Verbindungen, dessen Natur man übersieht, wenn man sich erinnert, dass bei Anwesenheit derselben in gleicher Moleculzahl, die Reaction nach der Gleichung

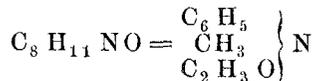
¹⁾ Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI, 66.



verlaufen muss. Wäre nur Monomethylanilin vorhanden gewesen, so würde begreiflich die Hälfte desselben in salzsaures Salz verwandelt worden sein; hätte reines Dimethylanilin vorgelegen, so würde sich nur ein Additionsproduct gebildet haben, welches bei der subsequenten Einwirkung des Wassers in salzsaures Dimethylanilin und freie Essigsäure gespalten worden sein würde.

Giesst man das Product der Einwirkung des Acetylchlorids auf das Basengemenge in heisses Wasser, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle lange Nadeln von Methylacetanilid aus, welche nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 104^0 ; sie destillirt zwischen 240 und 250^0 unverändert über.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C ₈	108	72.48	71.99
H ₁₁	11	7.38	7.49
N	14	9.39	—
O	16	10.75	—
	149	100.00.	

Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch mehr Krystalle, und wenn man aus dem schliesslich bleibenden Rückstande von salzsaurem Salze die Base ausscheidet, so gewinnt man bei der Destillation, nachdem das Dimethylanilin übergangen ist, oft noch eine weitere Ausbeute an Acetverbindung.

Die Abscheidung des Methylanilins aus der Acetverbindung mittelst der Alkalien gelingt nur langsam und schwierig; viel schneller geht die Umbildung unter dem Einflusse siedender Salzsäure von statten. Diese Methode empfiehlt sich überhaupt für ähnliche Fälle; eine ganze Reihe von Acetverbindungen, welche nur schwierig von den Alkalien angegriffen wurden, konnten mit Leichtigkeit mittelst Säure zerlegt werden.

Das aus der Acetverbindung abgeschiedene Monomethylanilin ist eine reine Substanz. In salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gefällt,

lieferte es ein schön krystallisirtes Platinsalz, dessen Analyse genau die dem Methylanilinsalz entsprechenden Zahlen gab:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	31.51	31.50	31.507.

Das Vol.-Gew. wurde bei 15^o zu 0.976 gefunden. Der Siedepunkt lag zwischen 190 und 191^o, also merkwürdiger Weise nur um ungefähr 1^o niedriger als der des Dimethylanilins. Um einen durch etwaige Ungenauigkeit des Thermometers veranlassten Irrthum auszuschliessen, wurde ganz reines Dimethylanilin (aus Trimethylphenylammoniumjodid dargestellte) sowie auch reines Anilin gleichzeitig nochmals mit demselben Thermometer auf ihren Siedepunkt untersucht. Ersteres, welches früher bei 192^o gesiedet hatte, zeigte den Siedepunkt 191 bis 192^o; Anilin siedete bei 182^o.

Hr. S. Reimann hat die Güte gehabt nach diesem Verfahren grössere Mengen von reinem Monomethylanilin darzustellen und mich auf diese Weise in den Stand gesetzt, einige Angaben, welche ich früher über diesen Körper gemacht habe¹⁾, zu berichtigen. Reines Monomethylanilin giebt keine Reaction mehr mit Chlorkalklösung; auch wird aus dem oxalsauren Salze beim Erhitzen kein Anilin zurückgebildet. Wenn ich früher anderer Meinung war, so muss die kleine Menge Substanz, mit der ich damals zu operiren hatte, wodurch die völlige Abscheidung von Anilin sehr erschwert wurde, diesen Irrthum entschuldigen.

154. A. W. Hofmann: Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecul.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCIX; vorgetragen vom Verfasser.)

In einem vor anderthalb Jahren veröffentlichten Aufsätze²⁾ habe ich gezeigt, dass sich bei der Einwirkung hoher Temperaturen auf die Chloride, Bromide und Jodide der mono-, di- und trisubstituirten Methyl-derivate des Phenylammoniums die Methylgruppen in der Weise verschieben, dass zuerst aus der quartären eine tertiäre, dann aus der tertiären eine secundäre und endlich aus der secundären eine primäre Verbindung entsteht, indem die Methylgruppen in den Phenylkern eintreten. Am Schlusse dieser Abhandlung bemerkte ich, dass ich beabsichtige, diese Beobachtungen etwas zu verallgemeinern. Einige in

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 150

²⁾ Hofmann, diese Berichte V, 704.