

0.2011 Grm. Substanz gaben 0.5517 C O<sub>2</sub> und 0.0662 H<sub>2</sub> O

	Theorie.		Versuch.
C <sub>14</sub>	168	75.00	74.82
H <sub>8</sub>	8	3.57	3.66
O <sub>3</sub>	48	21.43	—
	224		

Die eben beschriebenen Reactionen verlaufen alle anscheinend quantitativ. Die sie veranlassende Wirkungsweise eines zu Umsetzungen so häufig angewandten Körpers wie Acetylchlorid ist, scheint mir nicht ohne Interesse zu sein; jedenfalls wurde die Wirkung des Acetylchlorids wesentlich dadurch unterstützt, dass die bei allen Reactionen gebildete Essigsäure ein gutes Lösungsmittel für die entstandenen Anhydride war. Die Ersetzung von Acetylchlorid durch einige andere Säurechloride, sowie besonders durch Essigsäureanhydrid bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Möglicher Weise gelingt es auf diesem Wege Säureanhydride zu erhalten, die man nach den seither zur Darstellung der Anhydride mehrbasischer Säuren benutzten Reactionen nicht isoliren konnte, da bei den seither angewandten Methoden eine tiefer gehende Zersetzung der betreffenden Säuren eintrat.

Ueber die Resultate der in dieser Richtung anzustellenden Versuche, die ich auszudehnen gedenke auf mehrbasische Säuren und Oxyssäuren, auf Säuren die doppelte Bindungen enthalten, sowie auf die Einwirkung von Acetylchlorid auf einbasische Säuren bei höheren Temperaturen, hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

### 88. Paul Hepp: Ueber Monomethylanilin.

(Eingegangen am 26. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die in dem letzten Heft der Berichte enthaltene Mittheilung von Kern „Ueber Darstellung von Monomethylanilin“ veranlasst mich eine, im letzten Sommer in Prof. V. Meyers Laboratorium, über denselben Gegenstand ausgeführte Arbeit zu veröffentlichen.

Zunächst liess ich auch unter verschiedenen Umständen Jodmethyl auf Anilin einwirken, und kam dabei zur Ueberzeugung, dass es nicht möglich sei auf diese Weise Monomethylanilin zu erhalten.

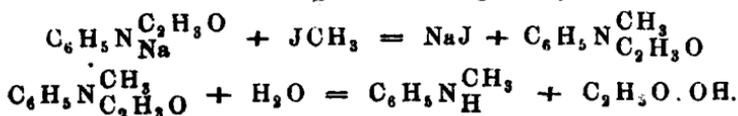
Es gelingt indessen die Darstellung dieses Körpers, wenn man statt vom Anilin, vom Acetanilid ausgeht.

Bunge hat gezeigt, <sup>1)</sup> dass Natrium auf Acetanilid einwirke, unter Bildung eines Körpers der analog zusammengesetzt ist wie Natriumformanilid, und welchem die Formel  $C_6 H_5 N \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ Na \end{matrix}$  zukommt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Suppl. VII, 122.

Lässt man auf diesem Natriumacetanilid Jodmethyl einwirken, so bildet sich das Acetylderivat des Monomethylanilins und die Acetylgruppe verhindert die weitere Methylierung. Durch Verseifen der Acetverbindung erhält man die Base.

Der Process kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Die Operation wird folgendermassen ausgeführt. In einem, mit einem langen Kühler versehenen Kolben, bringt man 4 Theile trocknen Acetanilids, 1 Theil Natrium, ungefähr 25 Theile über Na destillirten Xylols und erhitzt im Oelbad 2 bis 3 Stunden auf 130°. Dabei verwandelt sich unter heftiger Wasserstoffentwicklung das Acetanilid in die Natriumverbindung, welche als schwammige, blendendweise Masse den ganzen Kolbeninhalt fast erscheinen lässt.

Nach dem Erkalten wird etwas mehr als die vom Na erforderte Menge Jodmethyl zugegeben, und die Reaction die bald von selbst auftritt durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Der grösste Theil des Xylols wird dann abdestillirt, der Rückstand mit alkoholischem Kali einen Tag lang kochen gelassen, der Alkohol abdestillirt, das Kali mit Salzsäure neutralisirt, und die letzten Reste von Xylol mit Wasserdämpfen abdestillirt; endlich wird die Flüssigkeit wieder alkalisch gemacht, und es geht jetzt mit den Wasserdämpfen das Monomethylanilin über.

Das so erhaltene Oel löste sich in Schwefelsäure klar auf, enthielt jedoch noch etwas Anilin wie man sich durch die empfindliche Chloroformreaction überzeugen konnte. Man kann es indessen leicht reinigen indem man es mit CS<sub>2</sub> und wenig Kali mit Alkohol am aufsteigenden Kühler einige Zeit erhitzt: dabei wird das Anilin gänzlich beseitigt, da es in Sulfoanilid übergeht, während das Methylanilin unverändert bleibt. Das Monomethylanilin bildet ein farbloses, charakteristisch riechendes Oel, welches constant bei 190—192° (corr.) siedet. Diese Zahl stimmt mit der von A. W. Hofmann (Ber. VII, 526) beobachteten (190—191°) fast absolut überein.

Um den Beweis zu liefern, dass wirklich Monomethylanilin gebildet war, wurde das Platinsalz dargestellt und ohne weitere Reinigung analysirt.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
31.51 pCt.	31.35	31.24

Es wurde weiter das Monomethylanilin als secundäre Base charakterisirt durch die Reaction auf salpetrige Säure. Hierbei war die Bildung eines Nitrosoderivates zu erwarten; ein solches entsteht auch

in der That. Eine Portion der Base in verdünnter Salzsäure gelöst, schied auf Zusatz einer Lösung von salpétrigsaurem Kalium ein Oel aus, welches nach einmaligen Destilliren mit Wasserdämpfen rein war.

Bei der Verbrennung gab es folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	61.76	62.09
H	5.88	6.18.

Die Verbindung ist durch die Formel  $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  auszudrücken.

Das Methylphenylnitrosamin bildet ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel, welches sich durch seine Reactionen als Nitrosoderivat kennzeichnet.

Um das Monomethylanilin weiter zu charakterisiren, habe ich vorläufig folgende Derivate desselben dargestellt.

Die Acetylverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$  aus der Base mittelst Acetylchlorid dargestellt, wiederholt umkrystallisirt und sublimirt zeigte constant den Schmelzpunkt  $101 - 102^\circ$ .

A. W. Hofmann (Ber. VII, 525), welcher diese Verbindung zuerst aus einem käuflichen, Monomethylanilin enthaltenden Basengemisch dargestellt hat, fand ihren Schmelzpunkt bei  $104^\circ\text{C}$ .

Benzoylmethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entsteht bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Methylanilin. Die Verbindung schied sich stets aus den angewandten Lösungsmitteln als Oel aus, das nur beim längeren Stehen über Schwefelsäure zu harten, wohlausgebildeten, glasglänzenden Krystallen erstarrte, welche Hr. Schimper im Laboratorium des Hrn. Groth in Strassburg zu messen die Güte hatte. Derselbe hat folgende Resultate erhalten:

Krystallsystem: monosymmetrisch; die farblosen, kleinen Krystalle sind tafelförmig nach  $a = \infty P \infty = (010)$ , und zeigen ausserdem  $b = \infty P \infty = (010)$ ,  $c = 0P = (001)$ , selten  $x = +P \infty = (\bar{1}01)$ .

Die gemessenen Winkel sind:

$$a : c = 60^\circ 20'$$

$$c - x = 19 \quad 6 .$$

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Symmetrieebene und einem hintern Hemidoma.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene, 1 Mittellinie nahe senkrecht zu c, Axenwinkel klein.

Die Verbindung schmilzt bei  $59^\circ$ : eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
N	6.63 pCt.	7.16.

Strassburg im Elsass, Februar 1877.