

**150. A. W. Hofmann: Bemerkungen zu der Abhandlung des  
Hrn. A. Kern: Ueber die Darstellung des Monomethylanilins.**

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXXIII.)

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Unter dem angeführten Titel hat Hr. A. Kern<sup>1)</sup> der Gesellschaft vor einigen Wochen eine Arbeit mitgetheilt, welche eigentlich die Bezeichnung: „Ueber die Nichtdarstellung des Monomethylanilins“ hätte tragen sollen, denn dem Verfasser hat es trotz mannichfacher Anläufe nicht gelingen wollen, diese Verbindung zu erhalten. Alle seine auf die Darstellung derselben abzielenden Versuche sind fruchtlos gewesen und er gelangt schliesslich zu der Ansicht, dass man das Monomethylanilin bisher überhaupt noch nicht hervorgebracht habe. „Wenn ich“, sagt Hr. Kern, „hier zunächst positiv nachzuweisen versucht habe, dass mit einer Methylhalogenverbindung kein Monomethylanilin zu erhalten ist, so soll damit die Existenzfähigkeit desselben nicht bestritten sein, wohl aber, dass es bis jetzt noch nicht (*sic!*) dargestellt wurde.“

Ich muss gestehen, dass mir der logische Zusammenhang zwischen Hrn. Kern's negativen Versuchen mit Jodmethyl, und den positiven Erfolgen seiner Vorgänger, welche nach anderen Methoden arbeiteten, nicht ganz verständlich ist. Selbst vorausgesetzt, dass Hr. Kern seine Versuche über die Einwirkung des Jodmethyls auf das Anilin mit vollendeter Sachkenntniss und Sorgfalt ausgeführt hätte — was man immerhin bezweifeln kann — so würde sich aus seinem Misserfolg noch lange nicht ergeben, dass Andere mit Brommethyl oder Chlormethyl experimentirend nicht glücklicher gewesen seien.

Es liegt gewiss ebenso sehr im Interesse der Wissenschaft wie eines jeden Experimentators, dass die Angaben eines Jeden von Anderen nach den verschiedensten Seiten geprüft und, wie dies so oft nöthig ist, berichtet werden, allein es zeugt denn doch von grosser Selbstüberschätzung, wenn ein Forscher auf Grund einiger negativer Resultate hin sich alsbald für berechtigt hält, die positiven, Schritt für Schritt durch Zahlen bekräftigten Angaben eines Fachgenossen ohne Weiteres in Abrede zu stellen.

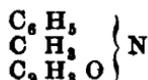
Da zur Zeit, als Hr. Kern seine Mittheilung an die Gesellschaft richtete, kein Anderer als ich die Eigenschaften des Monomethylanilins eingehend beschrieben hatte, so muss ich wohl seine Bemerkungen als an meine Adresse gerichtet betrachten und bitte daher um Erlaubniss, einen Gegenstand, der an und für sich nur ein sehr beschränktes Interesse bietet, in der heutigen Sitzung nochmals zur Sprache bringen zu dürfen.

<sup>1)</sup> Kern, Diese Berichte X, 195.

Meine ersten Versuche, das Anilin zu methyliren, gehen bis zum Jahre 1850<sup>1)</sup> zurück, allein sie wurden in sehr kleinem Maasstabe ausgeführt, und das damals mit Brommethyl und Jodmethyl dargestellte Methylanilin war, wie ich dies bereits selbst hervorgehoben habe<sup>2)</sup>, mit Anilin verunreinigt.

Erst vor wenigen Jahren<sup>3)</sup> habe ich das Studium dieses Körpers unter günstigeren Bedingungen wieder aufgenommen. Die Methyl-derivate des Anilins waren mittlerweile Gegenstand der industriellen Gewinnung nach einem von Hrn. Bardy angegebenen Verfahren geworden, welches wesentlich in einer glücklich disponirten Substitution des Chlormethyls für Brom- und Jodmethyl besteht. Jedermann weiss, dass im Augenblick grosse Mengen von „Methylanilin“ durch die Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin bei hoher Temperatur und unter Druck fabrikmässig dargestellt werden.

Mit Versuchen beschäftigt, welche erhebliche Quantitäten (mehrere Pfunde) vollkommen reinen Monomethylanilins erheischten, versuchte ich vor einigen Jahren (1874), ob man nicht von dem Methylanilin der Industrie ausgehend zu der reinen Monoverbindung gelangen könnte. Ein mir zur Verfügung stehendes Methylanilin erwies sich noch stark anilinhalzig, schien also für den in Aussicht genommenen Zweck besonders geeignet. Nach Abscheidung des Anilins in der Form von Sulfat blieb ein zwischen 190—193° siedendes Oel, in welchem das Monomethylanilin, wenn es vorhanden, enthalten sein musste. Die Leichtigkeit, mit welcher Acetylchlorid auf primäre und secundäre Amine einwirkt, während tertiäre nicht angegriffen werden, bezeichnete das genannte Chlorid als ein Agens für die Trennung der in dem Oele vorausgesetzten beiden Basen. Der Versuch bethätigte diese Erwartung. Ohne alle Schwierigkeit bildeten sich reichliche Mengen einer prachtvoll krystallisirenden Verbindung von charakteristischem Schmelzpunkte, deren Analyse genau der Formel des erwarteten monomethylirten Acetanilids



entsprach. Mit Salzsäure zerlegt lieferte diese Acetverbindung eine bei 190—191° constant siedende Base, welche in der Form des Platinsalzes mehrfach analysirt sich als reines Monomethylanilin erwies. Ich habe nach diesem Verfahren grosse Quantitäten Monomethylanilin gewonnen und Hr. Smyth<sup>4)</sup> hat sich derselben Methode bedient, um

<sup>1)</sup> Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 151.

<sup>2)</sup> Derselbe, Diese Berichte VII, 526.

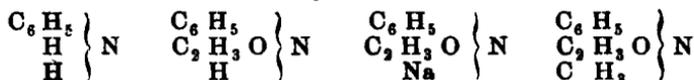
<sup>3)</sup> Ebendas. VII, 528.

<sup>4)</sup> Smyth, Diese Berichte VII, 1240.

das gesammte für seine Untersuchung der Monomethylanilinsulfosäure nöthige Material darzustellen.

Wenn nun Hr. Kern Angesichts eingehender Veröffentlichung unserer Versuche mit Recht behauptet hätte, dass das Monomethylanilin noch gar nicht dargestellt worden sei, so mussten wir bei Ausführung derselben in der That in einem argen Netze von Beobachtungsfehlern und Trugschlüssen verstrickt gewesen sein, wir konnten gar nicht auf dem Boden der gesunden Wirklichkeit gestanden haben, sondern Traumgebilde unserer kranken Phantasie mussten uns einen Streich gespielt haben!

Wie übereilt und wenig überlegt sein Ausfall gegen das Monomethylanilin gewesen ist, hat Hr. Kern sehr bald erfahren müssen. Fast unmittelbar nach seiner Mittheilung ist eine Arbeit von Hrn. Paul Hepp<sup>1)</sup> über das Monomethylanilin erschienen. Hr. Hepp stellt die Base aus derselben Acetverbindung dar, welche mir als Ausgangspunkt diente, allein er gewinnt diese Verbindung nach einem neuen und sehr eleganten Verfahren, indem er das Anilin zunächst acetylirt, das Acetanilid alsdann in eine Natriumverbindung verwandelt und diese mit Jodmethyl behandelt



Die Eigenschaften des von Hrn. Hepp dargestellten Monomethylanilins fallen begreiflich mit denen des von mir gewonnenen zusammen.

Ich könnte hier abbrechen, allein der Aufsatz des Hrn. Kern hat einige Versuche veranlasst, welche zunächst zu meiner Belehrung unternommen wurden, von deren Ergebnissen jedoch auch Andere mit Nutzen Kenntniss nehmen dürften, insofern dieselben nicht nur das Monomethylanilin in integrum restituiren — was durch die Arbeit des Hrn. Hepp bereits zur Genüge geschehen war — sondern auch den Beweis führen, dass den irrigen Schlussfolgerungen des Hrn. Kern nicht einmal richtige Versuche zu Grunde gelegen haben.

Die Erfahrungen, welche ich eingesammelt habe, scheinen mir indessen über das engbegrenzte Interesse einer ephemeren Polemik hinauszugehen, ich habe sie daher in einen besonderen Aufsatz zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Hepp, diese Berichte X, 827.