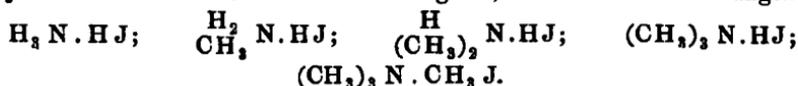


151. A. W. Hofmann: Versuche über die Einwirkung des Chlor-, Brom- und Jodmethyls auf Anilin.

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

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Wenn man sich mit Versuchen über das Verhalten des Anilins zu den Halogenderivaten des Methylalkohols beschäftigen will, so liegt es nahe, auf die Erfahrungen zurück zu gehen, welche über die Einwirkung der Alkohol-Halogenide auf das Ammoniak vorliegen. In dieser Beziehung sind die Beobachtungen von Interesse, welche ich¹⁾ vor nahezu 30 Jahren über die Einwirkung des Jodmethyls auf das Ammoniak mitgeteilt habe. Lässt man bei der Temperatur des siedenden Wassers eine concentrirte Lösung von Ammoniak auf Jodmethyl einwirken, so wird das letztere schnell aufgelöst und die Lösung enthält nunmehr in überwiegender Menge das letzte Product, welches sich überhaupt bilden kann. Aber neben diesem letzten Product lassen sich sämmtliche möglichen niedrigeren Substitutionsproducte nachweisen, so dass man in der That nicht weniger als 5 verschiedene jodwasserstoffsäure Salze in der Lösung hat, nämlich die Verbindungen



In kleinster Menge bildet sich hier die secundäre Base; allein durch später im grossen Massstabe ausgeführte Versuche,²⁾ ist es mir gelungen, auch diesen Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Die Reaction verläuft also ganz den Traditionen getreu, welche aus dem Studium der Substitutionsprocesse im Allgemeinen hervorgegangen sind. Das Auftreten sämmtlicher Substitute lässt schliessen, dass sich zuerst die einfachen Glieder der Reihe bilden, welche alsdann unter dem fortdauernden Einflusse des Substitutions-Agens theilweise, oft nahezu vollständig, in die höheren Glieder übergehen. Je kräftiger das Substitutions-Agens, um so weiter wird sich die Substitution erstrecken und um so zahlreicher werden die Glieder sein, die überhaupt auftreten können. Im vorliegenden Falle wird die Substitution bei Anwendung von Jodmethyl tiefer eingreifen, als durch die Einwirkung von Brommethyl und letzteres wird immer noch höher gegliederte Substitutionsproducte liefern, als das Chlormethyl. Ausserdem liegt es auf der Hand, dass man, wenn hochsubstituirte Producte verlangt werden, einen Ueberschuss des Substitutions-Agens, dass man dagegen wenn es sich um die Darstellung der Anfangsglieder der Reihe handelt, den Körper, in welchem sich die Substitution vollziehen soll, im Ueberschusse anwenden muss.

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIX, 16.

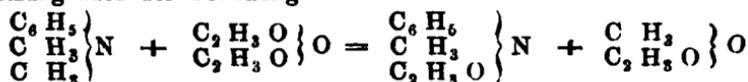
²⁾ Hofmann, Lond. R. S. Proc. X, 380.

Wenn man Jodmethyl auf Anilin einwirken lässt, so werden sich offenbar sämtliche Methylsubstitute bis zum Jodmethylat des Dimethylanilins hinauf bilden können und es wird von den besonderen Bedingungen des Versuchs — von den Verhältnissen, in welchen die Körper aufeinandertreffen, von dem Lösungsmittel, von dem Grade der Verdünnung, von der Temperatur — abhängen, in welchem Stadium der Substitution die Reaction mit Vorliebe stehen bleiben und welches Product vorwaltend auftreten wird. Um eine möglichst grosse Menge von Monomethylanilin zu erhalten, wird man einen möglichst grossen Ueberschuss von Anilin in Action treten lassen müssen.

Allein mit der Erzeugung des Monomethylanilins ist die Aufgabe nicht gelöst, es handelt sich noch um eine gute Methode, die monomethylirte Base in Gegenwart der dimethylirten zu erkennen. Da beide Substanzen in ihrem chemischen Charakter übereinstimmen und fast genau bei derselben Temperatur sieden, so musete man an ein Agens denken, welches der Natur der Sache nach nur auf den einen Bestandtheil der Mischung einwirken konnte. Da lag es denn wieder nahe, die von mir schon früher angegebene Behandlung des Gemenges mit Acetylchlorid zu versuchen, allein man wird nicht vergessen dürfen, dass dieses Chlorid bisher nur zur Abscheidung der monomethylirten Base aus einer monomethylanilinreichen, nicht aber zum Nachweis derselben in einer monomethylarmen Mischung angewendet wurde. Man wird nicht erwarten dürfen, wenn nur wenig Monomethylanilin vorhanden ist, dass die Acetverbindung, trotz ihrer stark ausgeprägten Krystallisationsfähigkeit, so ohne Weiteres in Krystallen anschliessen wird und man wird Sorge tragen müssen den Ballast von essigsauerm und salzsauerm Dimethylanilin zu entfernen um der Acetverbindung Spielraum zum Krystallisiren zu verschaffen.

Dies gelingt denn auch in der That ohne Schwierigkeit, sei's durch Abdestilliren des essigsaueren Salzes, sei's durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether; allein es leuchtet ein, dass man noch viel schneller zum Ziele gelangen muss, wenn man die Bildung von salzsaueren Salzen ganz und gar vermeidet. Zu dem Ende braucht man nur dem Acetylchlorid ein anderes Acetylrungagens zu substituiren. Ein solches bietet sich in dem Anhydrid der Essigsäure.

Um die mit Hilfe dieses Anhydride gebildete Acetverbindung als Index für die Gegenwart von Monomethylanilin betrachten zu dürfen, musete zunächst festgestellt werden, dass das Anhydrid keinerlei Wirkung auf das Dimethylanilin ausübt. Obwohl eine solche Wirkung kaum wahrscheinlich war, so hätte möglicherweise doch eine Umsetzung nach der Gleichung



eintreten können.

Um diese Frage zu entscheiden wurden 12 Grm. vollkommen reines Dimethylanilin (dargestellt durch Destillation von Trimethylphenylammoniumhydroxyd und zwischen 192—193° siedend) mit 5 Grm. Essigsäureanhydrid gemischt. Das in die Flüssigkeit eingesenkte Thermometer zeigte nicht die geringste Temperaturveränderung, eine Erscheinung, aus der sich alsbald erschliessen liess, dass keine Reaction stattgefunden habe. Die Mischung wurde nun destillirt; sie begann bei etwa 140° zu sieden. Der Siedepunkt stieg alsdann auf 193°, bei welcher Temperatur er sich erhielt, bis nur noch ein paar Tropfen Flüssigkeit im Siedekolben zurückgeblieben waren. Dieser kleine Rückstand wurde Tage lang an der Luft stehen gelassen, ohne dass eine Spur von Krystallen entstanden wäre. Nun wurde dem Destillate 1 Grm. Monomethylanilin, aus der Acetverbindung gewonnen, zugesetzt; alsbald erfolgt eine starke Wärmeentwicklung, das Quecksilber stieg um 30 Grade und als man nun von Neuem destillirte, war selbst bei 220° noch eine erhebliche Menge von Flüssigkeit in dem Kolben geblieben, welche beim Erkalten zu einer prachtvollen Krystallmasse von dünnen vierseitigen Tafeln erstarrte. In heissem Wasser gelöst lieferten die gepressten Tafeln die langen Spiesse von Methylacetanilid, wie ich sie früher beobachtet hatte. Als das Destillat nochmals destillirt wurde, wiederholte sich diese Erscheinung; allein es hatten sich diesmal viel weniger Krystalle gebildet; aber selbst bei einer dritten, vierten und fünften Destillation erschienen noch Krystalle, bei der letzten allerdings nur noch in sehr geringer Menge. Es war somit eine einfache Methode des Nachweises von kleineren Mengen Monomethylanilin in selbst erheblichen Quantitäten von Dimethylanilin gegeben.

Die Entscheidung der Frage, ob sich bei der Einwirkung von Chlormethyl, Brommethyl und Jodmethyl auf Anilin Monomethylanilin bilde, unterlag jetzt keiner Schwierigkeit mehr.

In seiner Abhandlung über die Darstellung des Monomethylanilins fasst Hr. Kern das Ergebniss seiner Versuche über diese Frage in folgenden Worten zusammen: „Ich halte es mit diesen Versuchen demnach für vollkommen erwiesen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin unter keinen Verhältnissen Monomethylanilin entsteht und halte ich dies mit dem von mir schon früher Mitgetheilten¹⁾ zusammen, so darf ich mich wohl allgemein dahin ausdrücken, dass durch Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodmethyl auf Anilin kein Monomethylanilin erhalten wird, sondern dass die Substitution, wie schon damals ausgesprochen, sich stets auf die beiden Amidwasserstoffatome des Anilins erstreckt, und zwar so, dass das einmal angegriffene Anilinmolecul sofort in Dimethylanilin übergeführt wird.“

¹⁾ Kern, diese Berichte VIII, 771.

Meine eigenen Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt:

Versuch mit Chlormethyl. Das Chlormethyl wurde nach der vortrefflichen Methode von C. E. Groves durch Einleiten von trockner Salzsäure in reinen Methylalkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellt. Es strich durch mehrere Flaschen, welche Alkali enthielten, dann durch Wasser, welches keine saure Reaction mehr annahm und endlich durch Schwefelsäure um mit Anilin zusammenzutreten. 150 Gr. der trocknen Base waren in 3 kleine Ballons vertheilt, deren jeder seinen Rückflusskühler hatte, so dass man das Anilin während der ganzen Operation im Sieden erhalten konnte. Nach zwei Stunden traten erhebliche Mengen von Chlormethyl aus dem letzten Ballon aus; so dass die Operation unterbrochen werden konnte. Beim Erkalten erstarrten die Flüssigkeiten in Folge reichlicher Ausscheidung eines Chlorhydrats. Es wurde nunmehr trockner Aether eingebracht, und auf diese Weise 100 Gr. reinen salzsauren Anilins erhalten, aus denen sich die Menge des zur Wirksamkeit gelangten Chlormethyls zu 39 Gr. berechnet. Die ätherische Lösung lieferte mit verdünnter Schwefelsäure noch 41.2 Gr. Sulfat, so dass aus dem Chlorhydrat und Sulfat zusammengenommen 98.2 Gr. Anilin wiedergewonnen wurden, also nur 51.2 Gr., für die Bildung von Methylanilinen, zur Verwendung gekommen waren. Beim Verdampfen des Aethers blieb ein basisches Oel zurück, welches alsbald bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid einen starken Gehalt an Monomethylanilin zu erkennen gab, denn die Temperatur der Mischung stieg um mehr als 80 Grade. Nach mehrfacher Destillation wurden aus dieser Mischung 34 Gr. reinen Methylacetanilids, entsprechend 24.4 Gr. Monomethylanilin, erhalten. Diese bedurften aber zu ihrer Bildung 11.5 Gr. Chlormethyl und dem Reste $39 - 11.5 = 27.5$ Gr. entsprechen 32.9 Gr. Dimethylanilin. Nun sind 24.4 Gr. Monomethylanilin aus 21.2 Gr. Anilin, und 32.9 Gr. Dimethylanilin aus 25.3 Gr. Anilin entstanden; es wären hiernach also im Ganzen $21.2 + 25.3 = 46.5$ Gr. Anilin methylirt worden. Die Differenz $51.2 - 46.5 = 4.7$ zeigt, dass jedenfalls eine kleine Menge des gebildeten Methylacetanilids in der Mutterlauge geblieben war. Diese Löslichkeit beeinträchtigt die Ausbeute an Monomethylanilin, immerhin zeigt der Versuch, dass sich auf 4 Thle. Dimethylanilin, zum wenigsten 3 Thle. Monoverbindung gebildet hatten.

Versuch mit Brommethyl. 124 Gr. Anilin in ätherischer Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 50.5 Gr. Brommethyl zusammengebracht. Nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich 81 Gr. bromwasserstoffsaures Anilin ausgeschieden, woraus sich die Menge des in Wirksamkeit getretenen Brommethyls zu 44.2 Gr. ergibt. Kleine Verluste sind bei einem so ausserordentlich flüchtigen Körper wie das Brommethyl kaum zu vermeiden. Aus der ätherischen Lösung wurden ausserdem 86.6 Gr. Anilinsulfat erhalten, so dass im

Ganzen 100 Gr. Anilin wieder gewonnen, mithin nur 24 Gr. methylirt wurden. Die aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Mischung von Basen lieferte nun durch mehrmaliges Destilliren mit Essigsäureanhydrid, — beim Zusatz derselben war auch in diesem Falle eine beträchtliche Temperaturerhöhung eingetreten — 10 Gr. Acetverbindung, entsprechend 7.2 Gr. Monomethylanilin. Zu ihrer Bildung sind 6.4 Gr. Brommethyl erforderlich; der Rest $44.2 - 6.4 = 37.8$ Gr. hat zur Erzeugung von 24 Gr. Dimethylanilin gedient. 7.2 Gr. Monoverbindung sind aber aus 6.2 Gr. Anilin, 24 Gr. Dimethylanilin aus 18.4 Gr. Anilin entstanden. Es sind also im Ganzen $6.2 + 18.4 = 24.6$ Gr. Anilin methylirt worden. Diese Zahl stimmt aber so genau, als man dies überhaupt nur erwarten kann, mit der Menge von 24 Gr., welche zur Verfügung stand.

Hiernach hatte sich also in diesem Falle auf 3.3 Thle. Dimethylanilin 1 Thl. Monomethylanilin gebildet.

Versuche mit Jodmethyl. 150 Grm. Anilin in ätherischer Lösung wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 76 Grm. Jodmethyl in Wechselwirkung gebracht. Nach einigen Tagen hatten sich 113 Grm. jodwasserstoffsäuren Anilins ausgeschieden, aus denen sich die Menge des in Wirksamkeit getretenen Jodmethyls zu 72.6 Grm. berechnet. Die ätherische Lösung lieferte auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch 111.8 Grm. Sulfat, so dass 120.7 Grm. Anilin zurückgewonnen wurden, also nur 29.3 Grm. zur Methylierung kamen. Als der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand mit Acetanhydrid behandelt wurde, gab die starke Wärmeentwicklung alsbald die Gegenwart erheblicher Mengen von Monomethylanilin zu erkennen. Nach mehrfacher Destillation wurden 9 Grm. der Acetverbindung erhalten, welche 6.5 Grm. Monomethylanilin entsprechen. Zu ihrer Bildung waren 8.6 Grm. Jodmethyl erforderlich, und es sind demnach $72.6 - 8.6 = 64$ Grm. Jodmethyl zur Bildung von 27.2 Grm. Dimethylanilin verwendet worden. 6.5 Grm. Monomethylanilin sind aber aus 5.6 Grm. Anilin, 27.2 Grm. Dimethylanilin aus 20.9 Grm. Anilin entstanden. Hiernach waren in dem Versuch $6.5 + 20.9 = 26.5$ Grm. Anilin methylirt worden, während die Differenz des in Arbeit genommenen und wieder gewonnenen Anilins 29.3 beträgt. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin sind demnach 4.2 Th. Dimethylanilin auf 1 Th. Monomethylanilin entstanden.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt, dass wenn man nur Sorge trägt, einen recht grossen Ueberschuss von Anilin anzuwenden, bei der Einwirkung des Jodmethyls 21.2 pCt., bei der des Brommethyls 5.2 pCt., bei der des Chlormethyls sogar 45.7 pCt. des angegriffenen Anilins als Monomethylanilin erhalten wurden. Allein es verdient hervorgehoben zu werden, dass diese Zahlen Minimalwerthe darstellen; bei den zahlreichen Operationen sind, der Löslichkeit der

Acetverbindung, zumal aber ihrer Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen wegen, erhebliche Verluste ganz unvermeidlich. Könnte man diese Verluste vermeiden, so würde sich das Verhältniss noch wesentlich günstiger gestalten.

Um zu sehen, ob eine Bildung von Monomethylanilin auch ohne einen Ueberschuss von Anilin stattfindet, wurde ein zweiter Versuch angestellt, in welchem 1 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Anilin zur Anwendung kam. Zu dem Ende wurden 25 Gr. Anilin und 38.8 Gr. Jodmethyl in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gemischt. Aber selbst nach 8 Tagen war die Reaction nicht beendet, denn beim gelinden Erwärmen schieden sich neue Mengen von jodwasserstoffsauerm Anilin aus. Erst nach mehrfacher Destillation erfolgte keine weitere Salzbildung mehr, wobei jedoch begreiflich viel Jodmethyl verloren ging. Es wurden schliesslich 30 Gr. jodwasserstoffsaueren Anilins entsprechend 19.2 Jodmethyl erhalten. Das mit Schwefelsäure ausgefällte Sulfat wog 6.6 Gr., so dass im Ganzen 16.9 Gr. Anilin zurückerhalten, mithin 8.1 Gr. methylirt wurden. Durch Destillation mit Acetanhydrid entstanden aus dem Gemenge von Mono- und Dimethylanilin 1.3 Gr. der Acetverbindung, welche 0.9 Gr. Monomethylanilin entsprechen. Hieraus berechnet sich, da die Menge des verbrauchten Jodmethyls bekannt ist, die Menge des gebildeten Dimethylanilins zu 7.6 Gr. Es waren also auf 1 Th. Monomethylanilin in diesem Versuch 8.5 Th. Dimethylanilin erzeugt worden oder aber es hatten sich in diesem Falle nur 12.5 pCt. des angegriffenen Anilins in Monomethylanilin verwandelt.

Immerhin bleibt es bemerkenswerth, dass sich unter so ungünstigen Verhältnissen noch eine so erhebliche Menge der monomethylirten Base gebildet hatte.

Jedenfalls aber ist durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche über die Einwirkung des Chlor-, Brom- und Jodmethyls auf das Anilin, die auf irrigen Untersuchungen fussende Ansicht des Hrn. Kern, dass sich mit Hilfe der Methylhalogenide kein Monomethylanilin erhalten lasse, unzweifelhaft widerlegt.

Nach diesen Erörterungen könnte es fast überflüssig erscheinen, auf die Bildung des Monomethylanilins bei der fabrikmässigen Darstellung des „Methylanilins“ nach besonders einzugehen. Ist es ja doch in diesem Prozesse schliesslich nur das Chlormethyl *in conditione nascendi*, welches die Methylierung besorgt. Gleichwohl hat mir die erneuerte Beschäftigung mit diesem Gegenstande mancherlei Aufschlüsse verschafft, welche vielleicht auch Anderen willkommen sein möchten.

Ueber die Beobachtungen, welche Hr. Kern bei der Fabrikation des Methylanilins im Grossen gemacht hat, sind von demselben Mittheilungen an die chemische Gesellschaft in Zürich gemacht worden,

über welche Hr. R. Gnehm der Berliner Gesellschaft berichtet hat¹⁾. „Aus denselben geht hervor, dass die Methylierung des Anilins mittelst Holzgeist und Salzsäure sich stets auf die beiden Amidwasserstoffe erstreckt, so zwar, dass das einmal angegriffene Anilinmolecul sofort in Dimethylanilin übergeht. In dem Reactionsproduct konnte nämlich Hr. Kern, selbst wenn die Methylierung, sei es absichtlich oder unabsichtlich, keine vollständige war, neben Dimethylanilin wohl noch intactes Anilin, nie aber die monomethylirte Base nachweisen.“

Nach dem bereits oben Gesagten bedarf es keiner weiteren Erklärung mehr, weshalb Hr. Kern, auf directe Bildung von Krystallen durch Chloracetyl sich verlassend, zu negativen Resultaten gelangt ist. Mit Hilfe des Essigsäureanhydrids lässt sich nachweisen, dass das Monomethylanilin der constante Begleiter des Dimethylanilins ist. Mir ist bis jetzt kein „Methylanilin“ des Handels durch die Hände gegangen, in welchem ich nicht Monomethylanilin — wenn auch meist nur in geringer Menge — aufgefunden hätte. Der Güte der HH. Martius und Mendelsohn-Bartholdy verdanke ich eine Reihe von Handelsmustern, meist älteren Datums, welche Hr. Richard Barnes im hiesigen Laboratorium nach dem oben beschriebenen Verfahren auf ihren Gehalt an Monomethylanilin untersucht hat. In allen Fällen gab sich dieser Gehalt alsbald durch eine Temperaturerhöhung beim Zusatz des Anhydrids zu erkennen. Es wurden folgende Procente gefunden:

Holliday	0.7 pCt.
Clavel, Basel	2.5 -
Vedlès, Paris	5.1 -
Bindschedler und Busch	5.3 -

Aber auch das im Augenblick fabricirte „Methylanilin“ enthält Monomethylanilin, obwohl in ganz unwesentlicher Menge.

Das gewöhnliche Handelsproduct der Firma Tillmanns & Co. in Crefeld enthält nach meinen Versuchen 1.5 pCt. Monomethylanilin, das Product, welches in den Werkstätten der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation bei der Darstellung des Methylviolets zur Anwendung kommt, nach Versuchen, welche Hr. Dr. Geyger, der Dirigent dieser Abtheilung, nach demselben Verfahren angestellt und mir freundlichst mitgetheilt hat, zwischen 1u.2 pCt. Monomethylanilin²⁾. Keine

¹⁾ Kern, diese Berichte, VIII, 771.

²⁾ Hr. John Spiller (Lond. R. Soc. Proc. XXI, 204) hat vor einiger Zeit gezeigt, dass die harzigen Substanzen, welche bei der Einwirkung des Jodmethyls und Jodäthyls auf das Rosanilin in der Fabrikation der methylirten und äthylirten Violette als Nebenproducte entstehen, bei der Destillation reichlicher Menge von öligen Basen liefern. Den Siedepunkten nach zu urtheilen, liegen hier complexe Gemenge vor, die noch einer eingehenden Untersuchung bedürfen. Offenbar aber enthalten sie erhebliche Mengen beziehungsweise von Dimethylanilin und Diäthylanilin. Ich war begierig zu erfahren, ob das auf die angegebene Weise aus den Nebenproducten des methylirten Rosanilins entstehende Basengemenge Monomethyl-

dieser Proben lieferte mit Chloracetyl behandelt alsbald Krystalle der Acetverbindung, allein auch in keiner derselben entstand auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Niederschlag von Anilinsulfat wie in dem Producte, welches mir vor einigen Jahren als Rohmaterial für die Darstellung des Monomethylanilins gedient hatte. Hieraus geht hervor, dass das „Methylanilin“ des Handels im Augenblick ein anderes ist, als vor 3 Jahren, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass man in den ersten Jahren der Methylvioletfabrikation nicht wusste, was man heute weiss, dass nämlich das Dimethylanilin das eigentliche farbgebende Product ist. Auch die viel geringere Reinheit des Methylalkohols mag, wie dies von Hrn. Krämer betont worden ist, dazu beigetragen haben, dass früher vielfach anilin- und monomethylanilinhaltige Producte in den Handel gekommen sind.

Das „Methylanilin“, aus welchem ich vor mehreren Jahren das Monomethylanilin zuerst im reinen Zustande dargestellt hatte, stammte aus der Fabrik von Hrn. Tillmanns zu Crefeld, in welcher damals Hr. Friedrich Hobrecker die Fabrikation des „Methylanilins“ eben begonnen hatte. Ich frug daher bei Hrn. Hobrecker an, ob sich noch über die Abkunft des Products, mit dem ich gearbeitet hatte, etwas feststellen lasse, und habe umgehend die erwünschte Auskunft erhalten. Obwohl gegenwärtig in einem ganz anderen Zweige der chemischen Industrie arbeitend, war Hr. Hobrecker, indem er sein Arbeitsjournal nachschlug, gleichwohl noch im Stande, mir genau die Details der Operation anzugeben, aus welcher das zu meinen Versuchen verwendete „Methylanilin“ hervorgegangen war. Nach seiner freundlichen Mittheilung bestand die Beschickung des Autoclaven aus

40 Th. Anilinchlorhydrat,
60 Th. Anilin und
35 Th. Methylalkohol.

Die Mischung wurde zunächst zwei Stunden lang auf 200° erhitzt und alsdann noch weitere 10 Stunden lang zwischen 235 und 240° erhalten. Diese Verhältnisse haben sich denn auch in einem neuen Versuche auf das Glänzendste bewährt. Hr. Dr. Heinrich Buff von der Firma H. Tillmanns in Crefeld hat mit der liebenswürdigsten Bereitwilligkeit, für welche ich ihm sehr dankbar bin, in den Werkstätten der Crefelder Fabrik einen Versuch im Grossen nach den oben angegebenen Verhältnissen ausführen lassen. Bei dieser Operation

anilin enthalten möchte. Hr. Spiller hat die Güte gehabt, mir eine Probe dieser Producte zu übersenden; sie siedeten zwischen 190° und 218°. Durch mehrfache Destillation hat Hr. Barnes das unter 200° siedende getrennt. Bei der Behandlung der niedrig siedenden Fraction mit Acetanhydrid wurden schliesslich Krystalle erhalten, die aber mit Methylacetanilid nichts gemein hatten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 145°. Mit Salzsäure zerlegt, lieferten sie reines Paratoluidin vom Schmelzpunkt 45°. Monomethylanilin scheinen also diese Producte nicht zu enthalten.

wurden 80 Kilogramm methylirten Products von genau den Eigenschaften erhalten, welche ich früher beobachtet hatte. Bei der Untersuchung erwies sich dasselbe aus

25 Th. Anilin,
30 Th. Monomethylanilin und
45 Th. Dimethylanilin

zusammengesetzt. Die Analyse wurde in diesem Falle, nach Abscheidung des Anilins als Sulfat, mit Acetylchlorid ausgeführt, indem man überdies Sorge trug, die wässrige Mutterlauge der Krystalle von Methylacetanilid nach dem Eindampfen mehrmals mit Aether auszuschütteln. Man erhielt auf diese Weise noch erhebliche Mengen der Verbindung. Aus 100 G. des mir von Hrn. Buff übersendeten Productes wurden nach Entfernung des Anilins als Sulfat, theilweise direct krystallisirt, theilweise durch Auschütteln mit Aether 41.7 Gr. der Acetverbindung erhalten, welche 30 Gr. Monomethylanilin entsprechen¹⁾.

Diese Versuche zeigen, dass auch die Ansicht, welche Hr. Kern über die fabrikmässige Darstellung des „Methylanilins“ ausgesprochen hat, nicht stichhaltig ist.

Nach allen diesen Ergebnissen scheint mir wohl die einfache Annahme gerechtfertigt, es erfolge die Bildung der Methylsubstitute des Anilins wie die der Substitutionsproducte im Allgemeinen, d. h. es wird zunächst das erste Substitut gebildet, aus dem alsdann die anderen durch progressive Substitution entstehen.

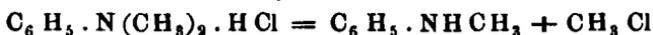
Ist dem aber so, so wird auch, wenn man in den methylirten Anilinen wieder Wasserstoff an die Stelle der Methylgruppen treten lässt, der Abbau, wie vordem der Aufbau, stufenweise stattfinden. Schon vor vielen Jahren habe ich²⁾ gezeigt, dass sich das Chlorid des Tetraäthylammoniums bei der Destillation in Chloräthyl und Triäthylamin, das Chlorhydrat des Triäthylamins in Chloräthyl und Diäthylamin, das Chlorhydrat des Diäthylamins in Chloräthyl und Aethylamin, das Chlorhydrat des Aethylamins schliesslich in Chloräthyl und Ammoniak spaltet. Es gelingt aber nur schwierig, die verschiedenen Reactionen aneinander zu halten. In der Regel bilden sich mehrere Producte dieser umgekehrten Substitution neben einander.

¹⁾ Ich habe bei dieser Gelegenheit wieder grosse Mengen des prachtvollen Methylacetanilids in Härden gehabt, welche ich des Oefteren in Krystallen von 1 Decimeter Länge habe anschliessen sehen. In meiner früheren Abhandlung ist der Schmelzpunkt zu 104° angegeben, diese Angabe ist fehlerhaft; ich vermuthete es sollte 100° heissen. Hr. Hepp (diese Berichte X, 327) hat den Schmelzpunkt bei 101 bis 102° gefunden. Nach sehr sorgfältigen Beobachtungen mit den verschiedensten Präparaten, die 6 oder 8 Mal umkrystallisirt und überdies noch destillirt worden waren, liegt der Schmelzpunkt bei 99.5°. Hängt man ein Glasrohr mit mehreren Grammen der Acetverbindung im Dampfe siedenden Wassers auf, so ist die ganze Masse nach wenigen Minuten vollständig geschmolzen. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 245°. Beim Erwärmen entwickelt die Acetverbindung einen Geruch, der an den des Himbeerssigs erinnert.

²⁾ Hofmann, Lond. R. S. Proc. X, 594.

Am Schlusse seiner Arbeit citirt Hr. Kern Versuche, welche Hr. Ad. Weber in ähnlicher Richtung über die Einwirkung der Wärme auf das salzsaure Dimethylanilin angestellt hat. Diese Versuche sind in einer Inaugural-Dissertation (Zürich 1876) beschrieben, die mir leider nicht vorliegt.

„Zu Gunsten meiner oben ausgeführten Ansicht“, sagt Hr. Kern, „muss ich auch von Hrn. Ad. Weber ausgeführte Versuche in anderer Richtung anführen. Beim Erhitzen von reinem salzsaurem Dimethylanilin erhielt er nämlich nicht, wie man der Formel nach



erwarten sollte, Monomethylanilin, sondern er behielt stets unverändertes Dimethylanilin und Anilin zurück, also der Formel entsprechend $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + 2\text{CH}_3\text{Cl}$.“

Im Sinne der oben entwickelten Ansicht über den Mechanismus der Methylierung und Entmethylierung liess sich kaum bezweifeln, dass grade wie in aufsteigender Linie der Bildung des Dimethylanilins die des Monomethylanilins vorausgeht, so auch in absteigender Linie, das Anilin erst aus dem zunächst erzeugten Monomethylanilin entstehe



und es war zu erwarten, dass man bei der Entmethylierung das Zwischenglied ebensogut würde nachweisen können, wie dies bei der Methylierung gelungen war. Wenn Hrn. Ad. Weber bei seinen Untersuchungen das Auftreten des Monomethylanilins entgangen ist, so erklärt sich dies auf dieselbe Weise wie die erfolglose Bemühung des Hrn. Kern bei den seinigen.

Die Frage liess sich indessen durch einen einfachen Versuch entscheiden. Zu dem Ende wurden 100 Gr. trockenen Dimethylanilins in wasserfreiem Aether gelöst und mit Salzsäuregas behandelt. Das als krystallinische Masse ausgeschiedene Chlorhydrat wog 129.5 Gr. Der Theorie nach hätten 130.1 Gr. erhalten werden sollen. Als dieses Salz der Destillation unterworfen wurde, entwickelten sich alsbald Ströme von reinem Chlormethyl, dem keine Salzsäure beigemischt war. Gleichzeitig ging ein flüssiges Product über. Als die Destillation erlahmte, wurde die Operation unterbrochen. Der Rückstand in der Retorte erstarrte zu einer Krystallmasse, welche fast nur aus salzsaurem Anilin bestand. Das Destillat, in welchem sich ebenfalls Krystalle von salzsaurem Anilin abgesetzt hatten, wurde mit Alkali versetzt, um die Basen abzuschneiden, und in ätherischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das ausgeschiedene Anilinsulfat wog 15 Gr., entsprechend 9.8 Anilin. Das rückständige Oel lieferte bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid 13 Gr. Methylacetanilid, d. h. 9.3 Gr. Monomethylanilin.

Es ist gar nicht einmal nöthig, dass das salzsaure Salz des Dimethylanilins besonders darzustellen. In einem zweiten Versuche wurden 60 gr. Dimethylanilin in einer Retorte mit trockenem Salzsäuregas (entwickelt aus 30 Gr. Kochsalz) behandelt und das Product solange destillirt, als sich noch erhebliche Mengen von Chlormethyl entwickelten. Nach Abscheidung des Anilins als Sulfat lieferten die rückständigen Basen durch Behandlung mit Acetanhydrid 9.7 gr. Acetverbindung. Das Resultat war also noch ein günstigeres, denn es waren in diesem Falle nicht weniger als 11.5 pCt. des angewendeten Dimethylanilins in Monomethylanilin verwandelt worden.

Wendet man bei diesen Versuchen einen Ueberschuss von Salzsäure an, lässt man z. B. das Dimethylanilin auf einen Ueberschuss von feurig geschmolzenem Anilinchlorhydrat tröpfeln, so wird begreiflich zuletzt alles Dimethylanilin in Anilin zurückverwandelt.

Die Versuche verlaufen also grade so, wie es sich der Theorie nach erwarten lässt.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht Hrn. Dr. Georg Körner für die Sorgfalt, Sachkenntniss und Ausdauer zu danken, mit welcher er mich bei Anstellung der beschriebenen Versuche hat unterstützen wollen.

152. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 186, No. 1.

Ueber amidoartige Derivate des Hydroxylamins:

11. Lossen, W. Ueber die Structurformel des Hydroxylamins und seiner amidartigen Derivate (zweite Abhandlung). S. 1.

Krystallographische Mittheilungen:

- Klein, C. und Trechmann, Ch. Krystallographische Untersuchung amidartiger Derivate des Hydroxylamins. S. 76.

Daubrawa, Dr. Heinrich. Ueber Trihydroxylantimonensäure, Pyroantimonensäure, Antimonoxchlorid. S. 110.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

- Thomas, Alfred. Ueber die Metabromsulfo-benzolsäure. S. 123.

- Limpricht, H. Ueber die Einwirkung des Broms auf sulfo-benzolsaures und metabromsulfo-benzolsaures Silber. S. 134.

- Goslich, Dr. C. Ueber eine neue Dibromsulfo-benzolsäure. S. 148.

Mallet, Prof. J. W. Ueber Stickstoffaluminium und die Einwirkung von Aluminium auf kohlen-saures Natron bei hoher Temperatur. S. 155.