

Sicherlich lässt sich die Empfindlichkeit der Reaction noch weiter treiben, wenn der Sauerstoff entfernt wird, der nach Limann's Versuchen zu urtheilen die Empfindlichkeit der Reaction in etwas beeinträchtigen mag.

Im Tabaksrauch und im Leuchtgas war CO mit Hilfe derselben mit leichter Mühe nachzuweisen.

Berlin, im April 1877.

201. E. Nöltig und J. Boas Boasson: Ueber Monomethylanilin.
(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Kern ¹⁾ giebt an, er habe weder aus Methylalkohol und salzsaurem Anilin, noch aus Jodmethyl und Anilin Monomethylanilin erhalten können; auch Hepp ²⁾ konnte nach letzterer Methode das Monomethylanilin nicht darstellen. Diese Thatsachen sind überraschend und stehen mit früheren Beobachtungen von Hofmann ³⁾, Girard und de Laire ⁴⁾ und Anderen nicht in Einklang. Wir haben deshalb die bezüglichen Versuche wieder aufgenommen und konnten in der That die Bildung reichlicher Mengen von Monomethylanilin in den beiden oben erwähnten Reactionen nachweisen.

Um das secundäre Amin aus dem Reactionsproduct, das gleichzeitig unverändertes Anilin und Dimethylanilin enthält, abzuscheiden, bedienten wir uns mit Vortheil der salpetrigen Säure, resp. des salpetrigsauren Natrons, das wir auf eine nicht zu concentrirte saure und gut abgekühlte Lösung der Basen einwirken liessen ⁵⁾. Anilin wird dadurch in Diazobenzolchlorid, Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin übergeführt, die in Lösung bleiben, während das sich gleichzeitig bildende Methylphenylnitrosamin als gelbes Oel abgeschieden wird und der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure) erhält man aus dem Nitrosamin leicht und mit quantitativer Ausbeute das Monomethylanilin. Dasselbe löste sich absolut klar in Schwefelsäure, ging fast vollständig bei 190—192° über, gab mit Chloracetyl das von Hofmann und Hepp beschriebene Acetylderivat und in saurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron das Nitrosamin. Das Platindoppelsalz aus der salzsauren Lösung mit PtCl₄ herausgefällt, ergab ohne weitere Reinigung bei der Analyse die richtigen Zahlen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 771 und X, S. 195.

²⁾ Diese Berichte X, S. 327.

³⁾ Diese Berichte V, S. 720 u. VII, S. 523; Liebig's Annalen LXXIV, S. 117.

⁴⁾ Traité des matières colorantes.

⁵⁾ Vergleiche Fischer, diese Berichte VIII, S. 1641.

	Gefunden		Berechnet.
	I.	II.	
Pt	31.44	31.21.	31.58.

Dass die Ausbeute an Monomethylanilin eine ziemlich bedeutende ist, beweisen folgende Zahlen:

1) 50 Gr. eines Basengemisches, erhalten durch Einwirkung von einem Molekül Jodmethyl auf ein Molekül Anilin, ergaben 21 Gr. trockenes Nitrosamin, entsprechend 16.5 Gr. Methylanilin.

2) 50 Gr. eines Basengemisches, erhalten durch Einwirkung von einem Molekül Jodmethyl auf zwei Moleküle Anilin und von den Krystallen des jodwasserstoffsäuren Anilins mittelst Aether getrennt, ergaben 23.5 Gr. Nitrosamin, entsprechend 18.5 Gr. Methylanilin.

3) Das Einwirkungsprodukt von 25 Gr. Methylalkohol auf 100 Gr. salzsaures Anilin bei 235—240° ergab 41 Gr. Nitrosamin, entsprechend 32,3 Gr. Methylanilin.

Es unterliegt nach diesen Thatsachen keinem Zweifel, dass sich bei der Darstellung des Dimethylanilins im Grossen auch Monomethylanilin bilden kann. Wir haben auch wirklich in zwei Proben von technischem Dimethylanilin die Gegenwart einer kleinen Menge von Monomethylanilin durch die Nitrosaminbildung nachweisen können, und ebenso ergab ein technisches Diäthylanilin eine kleine Menge Aethylphenylnitrosamin.

Die Reaction ist sehr empfindlich. Wir stellten uns künstliche Gemische von absolut reinem Dimethylanilin und Monomethylanilin dar und fanden, dass ein Procent des letzteren sich noch mit Sicherheit nachweisen lässt. Man löst etwa 1 Gramm der Basen in überschüssiger, mässig verdünnter Salzsäure, setzt ein Paar Tropfen Natriumnitritlösung hinzu, schüttelt mit Aether, trocknet den ätherischen Auszug mit Chlorcalcium und verdunstet auf einem Uhrglase. Das Methylphenylnitrosamin bleibt in kleinen gelblichen Tröpfchen zurück und wird durch einen charakteristischen Geruch und die Liebermann'sche Reaction leicht erkannt. Reines Dimethylanilin giebt keinen Tropfen Oel, wohl aber eine Spur eines gelblichen krystallinischen Körpers, wahrscheinlich salzsaures Nitrosodimethylanilin, von dem eine ganz geringe Menge von dem Aether aufgenommen werden könnte. Mit dem Nitrosamin lässt sich dieser Körper übrigens nicht verwechseln.

Wahrscheinlich wird sich das Nitrosamin auch zur quantitativen Bestimmung vom Monomethylanilin im technischen Methylanilin eignen.

Lyon, Laboratorium der Herren Renard, Villet u. Bunaud.