

Welche von diesen 3 Formeln die richtige sei, wird sich vielleicht entscheiden lassen, wenn es gelingt, Aether des Isonitrosoacetessigester zu bereiten, und diese dann mit Hydroxylamin behandelt werden.

Was die Entstehungsbedingungen vom Anhydrid anbelangt, so sind zu ihrer Aufklärung mannigfach abgeänderte Versuche angestellt worden; so ist namentlich versucht worden, fertig gebildeten, reinen Diisonitrosobuttersäureäthylester in dasselbe überzuführen, bis jetzt aber ohne Erfolg. Wir hoffen jedoch, in Bälde über die letzte Frage, sowie über die Reduktion des Diisonitrosobuttersäureäthylesters berichten zu können.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

## 210. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Coniins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. April.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Coniin habe ich während der letzten Wochen einige Beobachtungen gemacht, welche ich der Gesellschaft schon heute mittheilen möchte, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist.

Mit Versuchen beschäftigt, dem Coniin,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ , Wasserstoff zuzuführen, um es in Octylamin,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$ , zu verwandeln, wurde das trockene salzsaure Salz der erstgenannten Base mit Zinkstaub der Destillation unterworfen.

Unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff, dem kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs beigemischt waren, ging eine schwach gelbgefärbte Base in reichlicher Menge über. Dass die Reaction nicht so verlaufen war, wie man erwartet hatte, erhellte schon aus dem Umstande, dass der Wasserstoff, statt sich dem Coniin zuzugesellen, als solcher entwickelt wurde. Bei quantitativen Versuchen ergab sich ferner, dass weit mehr Wasserstoff austrat, als in der Salzsäure des Chlorhydrats enthalten war. Bei der Destillation von 10 g trockenen salzsauren Coniins mit einem Ueberschuss von Zinkstaub (15 g) wurden 1800 cc,

bei einem zweiten Versuche mit derselben Quantität 1780 cc eines Gases erhalten, welches sich bei der Verbrennung als Wasserstoff erwies. Wäre ausschliesslich der Wasserstoff aus der in dem Salze vorhandenen Salzsäure in Freiheit gesetzt worden, so hätten sich nur 610 cc entwickeln können, also nur etwa ein Drittheil von dem wirklich beobachteten, die beiden anderen Drittheile konnten nur dem Coniin entstammen. In dem Destillate musste daher eine Base vorhanden sein, welche weniger Wasserstoff als das Coniin enthält, und da der eigenthümliche Geruch des Destillats an die Pyridinbasen erinnerte, so durfte man alsbald an eine Base



denken, an eine Base also, welche zu dem Coniin in derselben Beziehung steht, wie das Pyridin zu dem Piperidin.

Der Versuch hat diese Auffassung vollkommen bestätigt. Das Destillat enthält eine erhebliche Menge, etwa 25—30 pCt., einer Base von der angegebenen Zusammensetzung, welcher ich den Namen Conyryn beilegen will, um an die oben angedeutete Beziehung zu erinnern. Die Trennung des Conyrins von dem Coniin hat zunächst einige Schwierigkeit geboten, da beide Basen fast genau denselben Siedepunkt besitzen, wurde aber schliesslich durch das ganz verschiedene Verhalten der salzsauren Salze bewerkstelligt.

Das reine Conyryn ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche, zumal im Sonnenlichte, eine prächtige hellblaue Fluorescenz zeigt. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, welcher dem des Pyridins und Picolins ähnelt, aber minder penetrant ist. Das Conyryn ist leichter als Wasser; es siedet bei 166—168° unter einem Druck von 0.758 m.

Es löst sich mit Leichtigkeit in allen Säuren, die Salze sind aber äusserst löslich und nur schwer zum Krystallisiren zu bringen.

Eine Ausnahme in letzterer Beziehung bildet das Platindoppelsalz, welches in schönen orangegelben, vierseitigen Tafeln krystallisirt. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, aus dem es sich umkrystallisiren lässt. Auch das Goldsalz krystallisirt leicht. Es bildet lange, gelbe Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Zusammensetzung des Conyrins ist durch die Analyse einerseits der Base selbst, andererseits des Platinsalzes festgestellt worden. Die Formel



verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	79.33	78.78	78.90
H <sub>11</sub>	11	9.09	9.10	9.13
N	14	11.58	—	—
	121	100.00.		

Dem entsprechend wurden bei der Analyse des Platindoppelsalzes Zahlen gefunden, welche zu der Formel



führen.

	Theorie		Versuch	
C <sub>16</sub>	192	29.35	29.42	—
H <sub>24</sub>	24	3.67	3.77	—
N <sub>2</sub>	28	4.28	—	—
Pt	197	30.13	—	29.93
Cl <sub>6</sub>	213	32.57	—	—
	654	100.00.		

Dass hier wirklich eine Pyridinbase vorliege, ergab sich un-  
zweideutig aus dem Verhalten des Conyrins zum Jodmethyl. Beide  
Substanzen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander  
ein; im geschlossenen Rohr bei 100° ist die Reaction in kurzer Frist  
vollendet. Es entsteht das Jodid einer Ammoniumbase, welches in  
Wasser leicht löslich ist und sich aus dieser Lösung auf Zusatz von  
concentrirtem Alkali als dickflüssiges Oel ausscheidet. Wird dieses  
Oel mit festem Natronhydrat erhitzt, so entwickelt sich der stechende,  
die Schleimhaut der Nase unerträglich reizende Geruch, welcher den  
Gliedern einer eigenthümlichen, vor einigen Jahren von mir<sup>1)</sup> signali-  
sirten, durch Wechselwirkung der alkylirten Ammoniumbasen der  
Pyridinreihe mit Alkali entstehenden Körpergruppe angehört. Dieser  
in hohem Grade charakteristische Geruch ist ein nicht zu unter-  
schätzendes Erkennungsmittel der Pyridinbasen.

Das durch Behandlung des Conyrins mit Jodmethyl entstehende  
Jodid lässt sich mittelst Chlorsilbers leicht in das entsprechende Chlorid  
überführen, welches beim Abdampfen einen syrupdicken Rückstand  
hinterlässt. Derselbe erstarrt *in vacuo* zu einer grossstrahligen kry-  
stallinischen Masse; seine Lösung liefert mit Platinchlorid ein schön  
krystallisirendes, schwer lösliches Platinsalz, dessen Analyse die Zu-  
sammensetzung der methylirten Ammoniumbase des Conyrins feststellt.  
Die Formel



verlangt 28.88 pCt. Platin; in dem bei 100° getrocknetem Salze wur-  
den 28.57 pCt. gefunden.

Bekanntlich sind Basen von der Formel



welche das Conyryn ausdrückt, bereits mehrfach beobachtet worden.  
Ich erinnere an das von Anderson<sup>2)</sup> aus dem Knochenöl dar-

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

<sup>2)</sup> Anderson, Ann. Chem. Pharm. XCIV, 360.

gestellte  $\alpha$ -Collidin, an das von Greville Williams<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Aetzkali auf Cinchonin gewonnene  $\beta$ -Collidin, an die Aldehydcollidine, Aldehydin und Paracollidin, welche nach Baeyer und Ador<sup>2)</sup> aus Aldehydammoniak, nach Krämer aus Aethylidenchlorid und Ammoniak entstehen. Aber alle diese Basen besitzen einen weit höheren Siedepunkt als das Conyryn.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Collidin sieden bei 179—180°, Aldehydin bei 180—182°, Paracollidin sogar erst bei 220—230°. Auch finde ich nirgends der auffallenden blauen Fluorescenz erwähnt, welche das Conyryn auszeichnet. Vor einigen Jahren ist jedoch auch noch von Cahours und Étard<sup>3)</sup> ein Collidin beobachtet worden, welches beim Durchtreiben von Nicotindämpfen durch glühende Röhren entsteht. Dies siedet gleichfalls bei 170°, zeigt aber eine grosse Neigung zur Polymerisation, eine Eigenschaft, welche dem Conyryn völlig abgeht. Die Frage der Identität oder Isomerie der aus dem Nicotin entstehenden mit der aus dem Coniin erhaltenen Base, war überdies leicht durch einen Oxydationsversuch zu entscheiden. Cahours und Étard haben bei der Behandlung des Nicotinderivates die wohlcharakterisirte Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure) gewonnen, welche von Laiblin<sup>4)</sup> aus dem Nicotin selbst bereitet worden war. Auch das Conyryn wird von Permanganatlösung mit Leichtigkeit oxydirt. Es entsteht ebenfalls eine Pyridincarbonsäure, aber nicht die Nicotinsäure, sondern die isomere Picolinsäure, welche Weidel<sup>5)</sup> durch Oxydation des Picolins erhalten hat. Dieselbe ist durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes (134°) und durch die Analyse des schönen charakteristischen Kupfersalzes identificirt worden.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	46.82	46.35
Wasserstoff	2.60	2.64

Die im Vorstehenden beschriebene Bildung einer wasserstoffärmeren Base aus dem Coniin unter Bedingungen, unter denen man eher eine wasserstoffreichere hätte erwarten sollen, ist jedenfalls eine auffallende Erscheinung. Ich war zunächst geneigt, hier eine ähnliche Reaction gelten zu lassen, wie sie bei der Einwirkung des Wasser-

<sup>1)</sup> Greville Williams, Journ. für pr. Chem. LXVI, 334.

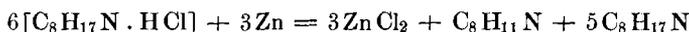
<sup>2)</sup> Baeyer u. Ador, Ann. Chem. Pharm. CLV, 294. Krämer, diese Berichte III, 202.

<sup>3)</sup> Cahours u. Étard, Compt. rend. 1881, 1079.

<sup>4)</sup> Laiblin, Ann. Chem. Pharm. CXCVI, 134.

<sup>5)</sup> Weidel, diese Berichte XII, 1989.

stoffsperoxyds auf Kaliumpermanganat, auf Mangansperoxyd, auf Silberoxyd angenommen wird, bei welcher sich der Sauerstoff der letztgenannten Verbindungen theilweise oder ganz entwickelt, während das Wasserstoffsperoxyd zu Wasser reducirt wird. Man pflegt sich vorzustellen, dass Sauerstoffatome aus dem Wasserstoffsperoxyd und Sauerstoffatome aus dem mit ihm in Berührung befindlichen sauerstoffhaltigen Körper, zu Moleculen geeinigt, in Freiheit gesetzt werden, und entsprechend konnte man den Austritt des Wasserstoffs aus dem Coniin auffassen, indem man ihn den aus der Salzsäure in Freiheit gesetzten Wasserstoffatomen zuschrieb, welche die Wasserstoffatome des Coniins als Moleculen entführten. Allein dieser Auffassung, welche in der Gleichung



ihren Ausdruck fände, stellen sich gewichtige Bedenken entgegen. — Zunächst tritt das Conyryn in weit grösserer Menge auf, als man dieser Gleichung nach erwarten sollte. Bei der Destillation von 35 g salzsauren Coniins, welches nicht einmal besonders sorgfältig getrocknet worden war, wurden unter Rückbildung von 15 g Coniin 7 g reines Conyryn erhalten. Die wirklich entstandene Menge muss indessen viel mehr betragen haben, da die Trennung und Reinigung nicht unerhebliche Verluste bedingt. Im Sinne der oben gegebenen Gleichung hätten nur 4.3 g Conyryn erhalten werden können. Ebenso hätten sich nach dieser Gleichung aus 10 g salzsauren Coniins nur 1.355 L Wasserstoff entwickeln können, während in Wirklichkeit aus 10 g nicht weniger als 1.790 L Gas erhalten wurden. Die Unzulänglichkeit obiger Auffassung erhellt aber überdies aus der Beobachtung, dass das Coniin eine ganz ähnliche Umbildung erleidet, wenn es einfach mit Zinkchlorid destillirt wird. Wohl ist die Zersetzung in diesem Falle weniger einfach; es treten nichtbaisische Oele auf, anscheinend Kohlenwasserstoffe, aber es werden gleichwohl unter lebhafter Wasserstoffentwicklung reichliche Mengen von Conyryn gebildet. Ich unterlasse es, im Augenblick eine Erklärung dieser auffallenden Erscheinung zu versuchen, bemerke aber schon heute, dass diese Reaction für die Erkenntniss der Natur mancher Basen erwünschte Anhaltspunkte zu geben verspricht, und dass ich mir die weitere Verfolgung derselben vorbehalte. In der That erleidet z. B. das Nicotin eine ganz ähnliche Umbildung, indem unter Wasserstoffentwicklung eine Base entsteht, welche der Pyridinreihe angehört.

Was das Coniin selbst anlangt, so darf man nach der Ueberführung desselben in Conyryn an dessen Beziehungen zum Pyridin nicht länger mehr zweifeln. Eine solche Beziehung ist bereits von verschiedener Seite angedeutet worden, allein noch fehlte eine that-

sächliche Unterlage für diese Auffassung. Ein ausgezeichnete russischer Chemiker, A. Wischnegradsky, dessen frühen Tod die Wissenschaft zu beklagen hat, glaubt zwar durch directe Oxydation des Coniins eine Pyridincarbonsäure erhalten zu haben<sup>1)</sup>, allein seine Untersuchung ist unvollendet geblieben. Ich selber habe bei einer in grösserem Maassstabe ausgeführten Oxydation mittelst Permanganat wohl reichliche Mengen von Fettsäuren, zwischen 100° und 250° siedend, gewonnen, bin aber bisher nicht auf eine Pyridincarbonsäure gestossen, deren Bildung nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen in hohem Grade wahrscheinlich ist.

Aber auch die Natur der Beziehung des Coniins zum Pyridin ist bis zu einem gewissen Grade festgestellt. Im Hinblick auf den Abbau des Conyrins zu einer Pyridinmonocarbonsäure, der Picolinsäure, darf das Vorhandensein einer Propyl-(Isopropyl)gruppe in dem Conyrin und mithin auch wohl in dem Coniin mit Sicherheit angenommen werden<sup>2)</sup>. Aber auch für die Beurtheilung der Stellungsfrage liegen bereits erwünschte Anhaltspunkte vor. Man ist bisher vielfach der Ansicht gewesen, dass sich in der Picolinsäure die Carboxylgruppe zu dem Stickstoff in der Parastellung befinde, neuerdings aber haben schöne Untersuchungen von Skraup und Cobenzl<sup>3)</sup> über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinolin mit grosser Wahrscheinlichkeit dargethan, dass in der Picolinsäure für Stickstoff und Carboxylgruppe die Orthostellung angenommen werden müsse. Hiernach wäre das Conyrin Orthopropylpyridin, das Coniin Orthopropylpiperidin oder sechsfach hydrirtes Orthopropylpyridin<sup>4)</sup>.

1) Krakau, diese Berichte XIII, 2316.

2) Es verdient hervorgehoben zu werden, dass Wischnegradsky auf dem Wege der Speculation zu einer ziemlich richtigen Vorstellung von dem Coniin gelangt war. Er betrachtete dasselbe allerdings nicht als eine Propyl-, sondern als eine Allylverbindung. Allein damals hatte noch die alte Formel des Coniins Geltung. Wäre ihm schon die wahre Formel des Coniins bekannt gewesen, so würde er unzweifelhaft eine Propylgruppe in dem Coniin angenommen haben.

3) Skraup und Cobenzl, Monatshefte für Chemie 1884, 436.

4) Ehe mir die Untersuchungen von Skraup und Cobenzl bekannt geworden waren, hatte ich auf Grund der damals mehrfach ausgesprochenen Ansicht über die Natur der Picolinsäure die Propylgruppe in der Parastellung zum Stickstoff angenommen. Diese Auffassung schien in dem Studium der Coniingruppe eine Stütze zu finden. Es ist klar, dass es drei isomere, vierfach hydrirte Parapropylpyridine von der Formel  $C_8H_{15}N$  geben muss, von denen zwei secundäre Amine, das dritte ein tertiäres Amin. Bei meinen Versuchen bin ich in der That auf drei isomere Basen von der bezeichneten Zusammensetzung gestossen.

Die Zahl der vierfach hydrirten Orthopropylpyridine ist begrifflich eine weit grössere.

Es schien in erster Linie von Interesse, im Sinne dieser Auffassung das Coniin aus dem Conyrin, in welchem, es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, die Anwesenheit jeder Spur von Coniin durch besondere Versuche ausgeschlossen war, zu regeneriren. Dies gelang ohne Schwierigkeit durch die Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 280—300°. Allerdings bleibt, wie dies bei solchen Reductionen stets der Fall ist, etwas Conyrin unangegriffen, allein aus dem Reactionsproduct liess sich das Coniin in Form seines gut krystallisirenden Chlorhydrats — das salzsaure Conyrin ist kaum zum Krystallisiren zu bringen — leicht abscheiden.

Diesen Krystallen ist stets eine kleine Menge von Salmiak beigelegt, welcher von einer weiteren Zersetzung des Coniins herrührt, deren complementares Product Octan ist. Um das Ammoniak zu entfernen, wurde das salzsaure Salz mit Alkali zersetzt und das abgeschiedene Coniin, mit Kalihydrat entwässert, der Destillation unterworfen. Es siedet zwischen 167 und 168°. Die farblose Flüssigkeit, welche den charakteristischen, von dem des Conyrins völlig verschiedenen Geruch des Coniins besass, lieferte mit Salzsäure das strahlig krystallisirende Chlorhydrat, dem jedwede hygroskopische Beschaffenheit abging. Es wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dieses Chlorhydrat, dem gleichwohl möglicher Weise noch Spuren von Salmiak anhaften mochten, gab bei der Analyse Zahlen, welche ich mit den theoretischen Werthen des Conyrin- und Coniin-Chlorhydrats zusammenstelle:

	Conyrinsalz	Coniinsalz	Versuch
Kohlenstoff	60.95	58.71	58.09
Wasserstoff	7.62	11.01	11.09

Mit Platinchlorid bildete das Chlorhydrat ein ölartig sich ausscheidendes Doppelsalz, welches bald zu gut ausgebildeten Krystallen erstarrte. Mit Goldchlorid entstand eine ölige Ausscheidung, welche nur langsam krystallisirte.

Noch schien es von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch die physiologische Wirkung des aus dem Conyrin regenerirten Coniins mit der Wirkung des dem Pflanzenorganismus entstammenden übereinstimme. Mein verehrter Freund und College, Herr Prof. Hugo Kronecker, hat die Güte gehabt, die Wirkung im hiesigen physiologischen Institute zu prüfen und mir hierüber Folgendes mitzuthellen:

»Versuche an zwei Fröschen (Winterfröschen), denen 0.045 g des natürlichen und des künstlichen Coniins injicirt worden<sup>1)</sup>, zeigten eine

<sup>1)</sup> Es wurde mit 10procentigen Lösungen des Coniins experimentirt, welche in der Form der reinen krystallisirten Chlorhydrate aufgelöst worden waren.

vollkommene Uebereinstimmung der Vergiftungserscheinungen. Krampfartige Bewegungen, denen bald eine nahe vollständige Paralyse folgte; doch blieben die motorischen Nerven noch ein paar Stunden ein wenig erregbar. Bei den Fröschen zeigte das Herz schwache peristaltische Bewegungen.«

»Bei Versuchen mit Kaninchen ergab sich eine ähnlich vollkommene Uebereinstimmung. Zwei gelben Kaninchen von nahezu derselben Grösse (Gewicht 1.482 k und 1.300 k) wurden je 0.15 g der Gifte in die Bauchhöhle injicirt, und zwar erhielt das schwerere Kaninchen das künstliche, das leichtere das natürliche Coniin. Das erstere Gift verursachte schon nach 3 Minuten bei jeder Bewegung die für das Coniin charakteristischen Krämpfe, welche bald auch ohne jede Bewegungsintention erfolgten. Zu diesen Erscheinungen gesellte sich alsdann Athemnoth und Verlangsamung des Herzschlags, welcher sich dann wieder beschleunigte, um bald, immer schwächer werdend, gänzlich aufzuhören. Durch künstliche Athmung konnte der Herzschlag wieder temporär hervorgerufen werden. Bei dem anderen Kaninchen, welches das natürliche Coniin erhalten hatte, traten nach 4 Minuten dieselben Erscheinungen in derselben Reihenfolge auf.«

»Bei dieser Gelegenheit sind auch einige Versuche über die Wirkung des Conyryns angestellt worden. Bei Fröschen bewirkte Injection von 0.01 g Anaesthetie, ohne aber die Beweglichkeit zu beeinträchtigen, keine krampfhaften Bewegungen.«

»Auf ein Kaninchen von 1.600 k Gewicht machte 0.1 g Conyryn, unter die Rückenhaut gespritzt, innerhalb 22 Minuten keinen merklichen Eindruck. Ebenso blieb eine zweite Dosis von 0.1 g während fernerer 22 Minuten ohne Erfolg. Nach einer dritten Dosis von 0.1 g war die Empfindlichkeit der Haut deutlich herabgesetzt, die Beweglichkeit aber vollkommen erhalten und normal. Nach einigen Minuten schief das Thier wie in tiefer Narkose. Nach 3 Stunden war der Tod eingetreten.«

Durch die Ueberführung einer unzweifelhaften Pyridinbase in Coniin ist die Synthese des letzteren der Verwirklichung um einen Schritt näher geführt. Es bedarf nunmehr nur noch der Umwandlung des Pyridins in das Orthopropylpyridin (Conyryn). Man kann nicht daran zweifeln, dass dieselbe auf dem Wege gelingen wird, welcher mit Erfolg bei der Alkylierung des Anilins eingeschlagen worden ist. Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf das Anilin oder, was dasselbe ist, des Alkohols auf die Chlorhydrate, bei sehr hohen Temperaturen, hab' ich eine grosse Reihe höherer Homologe des Anilins gewonnen. Die Alkylierung vollzieht sich in dem Falle so leicht, dass der Process

bereits eine umfassende industrielle Verwerthung gefunden hat<sup>1)</sup>. Indem Ladenburg<sup>2)</sup> diese in der Anilinreihe erprobte Methode auf das Pyridin anwendete, ist es ihm gelungen, höhere Homologe dieser Base zu gewinnen. Bis jetzt hat er nur das Aethylpyridin beschrieben, es lässt sich jedoch nicht bezweifeln, dass sich auf demselben Wege auch die Propylpyridine werden gewinnen lassen. Allein die Synthese des Coniins wird sich vielleicht noch einfacher durch die Einwirkung des Propyljodids bei hoher Temperatur auf das Piperidin bewerkstelligen lassen.

In dieser Richtung angestellte Versuche sind noch nicht zu einem Abschlusse gelangt; ich möchte aber schon heute Hrn. P. Ehestädt, der mich mit grossem Eifer und seltenem Geschick bei Ausführung derselben unterstützt, meinen besten Dank aussprechen.

## 211. A. Onufrowicz: Ueber die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid, Benzal- und Benzylchlorid.

(Eingegangen am 12. April.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Radziszewski unternahm ich das Studium der Einwirkung von Kupfer auf diese Substitutionsprodukte, welche entstehen, wenn in der Fettgruppe des Toluols ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden. Im Nachfolgenden stelle ich die Resultate dieses Studiums zusammen.

### I. Die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid.

Als Material benutzte ich das von Kahlbaum bezogene Benzotrichlorid; nach mehrmaliger Fraktionirung von 1 kg des käuflichen Chlorids erhielt ich circa 400.0 g einer Fraktion, die bei 211—215° C. überdestillirte und die ich zu meiner Arbeit verwendete.

100.0 Benzotrichlorid, vermischt mit einem gleichen Quantum gepulverten Kupfers<sup>3)</sup>, erwärmte ich 10 Stunden lang im Wasserbade bis 100°; die Reaktion verlief, unter geringer Ausscheidung von Salzsäure, sehr ruhig. Nach Beendigung derselben restirte im Kolben eine feste Masse, deren Oberfläche mit einem geringen Quantum einer

<sup>1)</sup> Bei Versuchen, über welche demnächst berichtet werden soll, habe ich in dem industriellen Methylierungsproducte des Anilins auch das bis jetzt nur sehr wenig bekannte Tetramethylanilin (Amidotetramethylbenzol) aufgefunden.

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVI, 2059.

<sup>3)</sup> Durch Reduktion des Kupferoxyds im Wasserstoffstrom erhalten.