

Schlüsse richtig sind, optisch inactiv sein. Es sind bereits Versuche vorbereitet, um diese Annahme zu prüfen.

Zu bemerken ist allerdings noch, dass die aufgestellten Constitutionsformeln des  $\beta$ - und  $\gamma$ -Coniceïns unter Umständen, obwohl dieses nicht besonders wahrscheinlich ist, mit einander vertauscht werden müssten; die Entscheidung hierüber hoffen wir durch das Studium der Oxydation des  $\gamma$ -Coniceïns herbeizuführen; würde uns diese das  $\alpha$ -Propylpyridin liefern, so wäre wohl gegen die obigen Constitutionsformeln nichts mehr einzuwenden.

---

### 203. Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe: Ueber die Bestimmung von Anilin und Monomethylanilin.

(Eingegangen am 12. April.)

Wir haben bei Gelegenheit von industriellen Untersuchungen die genaue Zusammensetzung von Mischungen, welche Dimethylanilin, Monomethylanilin und Anilin enthalten, zu bestimmen gehabt. Nachdem wir erwiesen hatten, dass die bisherigen Methoden, insbesondere für das Monomethylanilin, nicht von einer genügenden Genauigkeit waren, haben wir uns zu dem folgenden Process, vermittelt dessen es uns möglich geworden ist, die in unseren Mischungen enthaltenen drei Basen mit Genauigkeit zu bestimmen, entschlossen.

Bestimmung des Anilins. Man löst 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andererseits bereitet man eine titrirte Lösung von Salz R, welche davon in 1 L eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotirung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte und giesst nach und nach das Reactionsproduct in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden. Ein Gemisch, welches 10.76 pCt. Anilin enthielt, gab uns folgende Resultate: 10.24—10.40 pCt.

**Bestimmung des Monomethylanilins.** Man wiegt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, 1—2 g des zu analysirenden Gemisches und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa dem doppelten Gewichte des Gemisches entsprechende Menge Essigsäureanhydrid hinzu (zur grösseren Leichtigkeit haben wir das Essigsäureanhydrid in einem Tropffläschchen, das wir vor und nach dem Hinzugeben des Anhydrides wiegen, so dass wir genau das angewandte Gewicht kennen). Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überlässt das Gemisch der Einwirkung während etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titrirt die darin enthaltene Essigsäure mit einer titrirten Natronlösung. Es wurde Phenolphthaleïn als Indicator angewandt.

Als Beispiel sei eine unserer Analysen angeführt:

Angewandtes Gemisch	1,6264 g
Essigsäureanhydrid . .	3,2486 g
Ueberschuss            »	3,0702 g

durch Titration gefunden.

Da diese Mischung, nach der Bestimmung, 10,3 pCt. Anilin enthält, ziehen wir vom Gewicht des verbrauchten Anhydrides zuerst die dem Anilin entsprechende Menge und noch den durch Titration gefundenen Ueberschuss ab; so bleibt dann die dem Monomethylanilin äquivalente Anhydridmenge zurück, welche uns durch einfache Proportion das Gewicht der Base giebt.

Das analysirte Gemisch, welches wir mit Hülfe der reinen Basen dargestellt haben, enthielt folgende Mengen:

	Gefunden		
Anilin . . . .	10,42 pCt.	10,30 pCt.	durch Bestimmung mit R-Salz
Monomethylanilin	10,97 »	11,16 »	» Titriren mit Essigsäure
Dimethylanilin .	78,61 »	78,54 »	» Differenz.
	100,00	100,00	

Aus diesem Beispiele ersieht man, dass vorliegende Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Das reine Dimethylanilin, welches uns zu den erforderlichen Versuchen gedient hat, siedet constant bei 192—193° und brachte mit dem Essigsäureanhydrid keine Temperaturerhöhung hervor. Das Monomethylanilin wurde durch Verseifen von reinem Methylacetanilid dargestellt, und das reine Anilin wurde durch wiederholtes Destilliren des reinen käuflichen Anilins bereitet.

Bei Gelegenheit dieser Analysen haben wir einige Beobachtungen gemacht, welche wir kurz wiedergeben wollen, indem wir den Leser für die einzelnen Umstände auf die Original-Arbeit verweisen (Chemiker-Zeitung 1889 No. 25 und 26).

Wenn man das Monomethylanilin als Methylphenylnitrosamin bestimmen will, so bilden sich je nach den Bedingungen und je nach der Zusammensetzung der zu bestimmenden Mischungen abwechselnde Mengen von Nitromethylphenylnitrosamin und bisweilen auch von *p*-Nitrodimethylanilin.

Die erste von diesen Basen bildet sich in grossen Mengen, wenn man Natriumnitrit im Ueberschuss auf eine abgekühlte Lösung von salzsaurem Monomethylanilin einwirken lässt. Die folgende Reaction erlaubte uns, das Nitrosnitrosamin von seinem Oxydationsproducte zu unterscheiden. Dieselbe ist ohne Zweifel allgemein anwendbar, um *p*-Nitrosoderivate neben Nitrosaminen oder Nitroaminen zu erkennen. Man lässt Gallussäure auf die zu untersuchende Substanz in 50 procentiger Essigsäurelösung während einiger Stunden auf dem Wasserbade einwirken. In diesem Falle zeigt das Nitrosnitrosamin, wenn auch langsam, die gefärbte Galloeyanreaction, während das Nitrosamin unwirksam bleibt und die Flüssigkeit rein gelb erhält.

Das Phenylmethylnitrosamin,  $C_6H_5N(NO).CH_3$ , ist als hellgelbes Oel beschrieben; wir haben ausserdem beobachtet, dass dasselbe bei  $+2^{\circ}C.$  und manchmal selbst bei höherer Temperatur zu einer Masse schöner verfilzter Nadeln erstarrt. Hierbei entwickelt sich eine solche Wärmemenge, dass die Temperatur bis auf  $+14^{\circ}C.$  steigt. Das Phenylmethylnitrosamin schmilzt nachher gegen  $12-15^{\circ}$ . Endlich haben wir bemerkt, dass wenn man etwa längere Zeit und schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäureanhydrid im Ueberschuss auf Dimethylanilin einwirken lässt, sich eine kleine Menge von Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet; diese Base entsteht in grösserer Quantität (10—15 pCt.), wenn man Dimethylanilin während einiger Stunden mit 100procentiger Essigsäure im Ueberschuss erwärmt.

Essigsäureanhydrid im Ueberschuss während zwei Stunden mit Anilin zum Kochen erwärmt bildet wahrscheinlich Diacetanilid, denn bei der Titration des Reactionsproductes findet man, dass die verbrauchte Anhydridmenge viel grösser ist als diejenige, welche zur Bildung von Monoacetanilid nothwendig ist. In der Kälte giebt Essigsäureanhydrid mit Anilin oder Monomethylanilin nur Monoacetyl-derivate, und die Reaction ist nach kurzer Zeit ohne Bildung von secundären Producten vollendet.

Genf, 9 rue du Stand.