55. A. Kern: Ueber die Darstellung von Monomethylanilin.

(Eingegangen am 24. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist eine allgemein angenommene Thatsache und als solche in jedem Lehrbuch der Chemie zu lesen, dass äquivalente Mengen Anilin und Jodmethyl jodwasserstoffsaurer Monomethylanilin geben und die Einfachheit der Formel, in welcher dieser Prozess gewöhnlich seinen Ausdruck findet, hat wohl kaum welche Zweifel an ihrer Richtigkeit aufkommen lassen. Ich kam im Verlaufe einer Arbeit über Methylviolet dazu, mir Monomethylanilin in eben genannter Weise darzustellen, allein ich war nicht wenig erstaunt, als das erhaltene Produkt, durchaus nicht die erwarteten Eigenschaften zeigte. Soweit es nun meine für solche Arbeiten beschränkte Zeit gestattete, suchte ich durch einige Versuche diese, allen Annahmen widersprechende Thatsachen aufzuklären.

Das zu allen meinen Versuchen verwandte Jodmethyl siedete innerhalb eines Grades und das Anilin siedete constant bei 183° (corrig.) Nach A. W. Hofmann giebt das Monomethylanilin mit Chlorkalklösung keine violette Färbung und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt scheiden sich keine Krystalle aus. Es siedet zwischen 190° und 191° und hat das spec. Gew. 0.976 bei 15° , während Dimethylanilin zwischen 191° und 192° siedet, den Siedepunkt des Anilins zu 182° angenommen ¹⁾).

Meine ersten Versuche, mit ganz genau äquivalenten Mengen Jodmethyl und Anilin ausgeführt, gaben nun stets ein Produkt, das mit Chlorkalklösung sehr deutliche Anilinreaction zeigte, nur dass sie merklich langsamer wie mit reinem Anilin eintrat und das mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen fest wurde. Das spec. Gew. derselben war bei 15° 0,9867 und destillirte zwischen 187° und 190° zu 80 pCt über, ohne dass eine erhebliche Constanz des Siedepunktes beobachtet werden konnte. (Die Siedepunkte sind stets corrig. und das verwendete Thermometer zeigte für Anilin 183° .)

Derselbe Versuch in der Weise ausgeführt, dass das Anilin mit der 2fachen Menge Methylalkohol verdünnt wurde, gab dasselbe Resultat. Durch die Verdünnung des Anilins war es möglich alles Jodmethyl in der Kälte zuzusetzen, ohne dass eine Reaction eintrat, so dass ich nachher beim Einleiten der Reaction durch gelindes Erwärmen die Sicherheit hatte, dass das Anilin und Jodmethyl vollkommen gleichmässig gemischt waren. Das aus diesem Versuch erhaltene Oel zeigte ausser den oben genannten, auf grossen Anilingehalt hinweisenden Reactionen das spec. Gew. 0,9878 bei 15° und siedete zum grössten Theil zwischen 188° und 191° .

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 523.

Ich erwähne hier, dass ich das mit Natronlauge abgeschiedene Oel in allen meinen Versuchen mit Wasserdampf überdestillirte, dem sichersten Weg um es von Jod ganz zu befreien. Die geringsten Spuren Jod verhindern die Erkennung der Anilinreaction mit Chlorkalk. In dieser Manipulation liegt aber auch die Erklärung für die kleinen Differenzen, welche die spec. Gew. der Oele aus gleichen Versuchen zeigen, denn das wässrige Destillat, dessen Volumen stets wechselte, war natürlich mit dem in Wasser leicht löslichen Anilin gesättigt. Um diesen Verlust möglichst zu beschränken, sättigte ich das Destillat mit Kochsalz, dagegen unterliess ich es, dasselbe für sich noch einmal zu destilliren, um es so auf ein möglichst kleines Volumen zu bringen.

Nach diesen Beobachtungen war es mir wahrscheinlich, dass beim Zusammenbringen von äquivalenten Mengen Anilin und Jodmethyl kein Monomethylanilin entstehe, sondern dass das Produkt ein Gemenge von Dimethylanilin und Anilin darstelle. Es könnte aber der Einwand erhoben werden, dass bei obigen Versuchen in den ersten Stadien der Reaction doch Monomethylanilin gebildet gewesen sei, dass aber, indem die entstandene Jodwasserstoffsäure sich mit Anilin verbunden habe und so die Hälfte des Anilins der Reaction entzog, die zweite Hälfte des verwandten Jodmethyls auf das frei gebliebene Monomethylanilin weiter eingewirkt und dasselbe in jodwasserstoffsaures Dimethylanilin übergeführt habe. In Formeln ausgedrückt, den Prozess in folgende zwei Phasen zerfallend gedacht:

Wenn ich diesem Gedankengang entsprechend auf 1 Aeq. Anilin nur $\frac{1}{2}$ Aeq. Jodmethyl einwirken liess, so musste ich ein reines jodwasserstoffsaures Anilin und Monomethylanilin bekommen. Ein in diesen Verhältnissen ausgeführte Operation gab das interessante Resultat, dass aus dem jodwasserstoffsauren Salz in der That vollkommen reines Anilin gewonnen werden konnte, somit die erste Voraussetzung richtig war. Der flüssig gebliebene Theil, der das gewünschte Monomethylanilin sein sollte, gab aber wieder alle, für grossen Anilingehalt sprechenden Reactionen. Das spec. Gew. dieses Oeles war 0.9896 und destillirte wieder zum allergrössten Theil unter 191° . Es wurden die Destillate von Grad zu Grad aufgefangen. Jede einzelne Fraction zeigte mit Chlorkalklösung violette Färbung und erstarrte mit verdünnter Schwefelsäure zu Krystallen. Auch mit Acetylchlorid wurde jede Fraction sowie das Ganze in der von A. W. Hofmann angegebenen Weise behandelt, aber durchaus keine Krystallisation erhalten. Die Acetylprobe habe ich auch mit Produkten anderer Versuche mehrmals ausgeführt, aber da dieselben trotz möglichst erschöpfender Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure

immer noch anilinhaltig blieben, so lege ich auf dieselben keinen grossen Werth und habe ich sie vorhin nur erwähnt, weil sie mit jeder einzeln Fraction gemacht wurde und in einer derselben Monomethylanilin doch hätte überwiegend vorherrschend sein müssen.

Dieses Resultat musste obige Erklärung des Prozesses verneinen, und es war mir nach all diesen Versuchen zur Ueberzeugung geworden, dass der wahre Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin in folgender Formel seinen Ausdruck findet:

Es konnte allerdings der Prozess in diesen Verhältnissen auch so interpretirt werden, dass:

oder

oder

Die unter 2, 3 und 4 angeführten Möglichkeiten werden durch die bis jetzt erwähnten Versuche bereits verneint und um die Richtigkeit der erst aufgestellten Formel zu beweisen, genügte es schon die Quantität und Reinheit, resp. Zusammensetzung der Krystalle festzustellen, welche bei einer in diesen Mengenverhältnissen ausgeführten Operation erhalten wurden. Ich erhielt aus diesem Versuche 105 Grm, lufttrockenen Salzes, während theoretisch 118 Grm. verlangt werden. Die quantitative Bestimmung der HJ ergab im Mittel aus zwei Bestimmungen 56.5 pCt.

Theoretisch werden gefordert:

für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$	57.4 -
für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HJ}$	54.0 -
für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HJ}$	51.0 -

Die unter 4 angeführte Formel fordert für das jodwasserstoffsäure Salz 55.7 pCt. HJ. Aus all diesen Zahlen ist zu ersehen, dass die gefundene Menge HJ der von reinem jodwasserstoffsäurem Anilin geforderten am nächsten kommt. Zieht man aber in Betracht, dass dem Salze noch Spuren von Benzol anhängen, mit welchen es nämlich aus der Reaktionsmasse abgeschieden wurde, und die ich nicht gut entfernen konnte ohne einen Theil desselben zu verlieren, und dass ferner beim Trocknen an der Luft viele Krystalle sich schon gelb gefärbt hatten, so muss man die Krystalle vollends für reines jodwasserstoffsäures Anilin ansprechen.

Diese Zahl und die relativ gewonnene Menge des Salzes würden demnach die unter 1 aufgestellte Formel bestätigen.

Um jeden anscheinend berechtigten Einwand, den man gegen diese Beweisführung erheben kann, zu beseitigen, würde ich gerne z. B. auch in dem andern, in der Benzollösung enthaltenen Produkt der Reaction eine Bestätigung gesucht, überhaupt noch manche analytische Belege beigebracht haben, allein, wie schon im Eingang erwähnt, musste ich mich der Zeit halber auf das allernothwendigste Beweismaterial beschränken.

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 dieses Resultat mit dem von mir schon früher Mitgetheilten ¹⁾ über die Reaction von Methylalkohol auf salzsaures Anilin zusammen, so darf ich mich wohl allgemein dahin ausdrücken, dass durch Einwirkung von Chlor-, Brom- oder 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 Anilinmolecül sofort in Dimethylanilin übergeführt wird.

Ich hatte leider keine Zeit festzustellen, ob auch die kohlenstoffreichen Halogenalkyle sich in dieser Weise verhalten. Wenn ich 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 dargestellt wurde. Ich würde erwarten, dass dasselbe auf anderem Wege zu erhalten ist, z. B. entsprechend der Diphenylaminbildung aus Monomethylamin und salzsaurem Anilin. Diese Möglichkeit experimentell zu prüfen, ist mir ebenfalls unmöglich gewesen.

Zu Gunsten meiner oben ausgeführten Ansicht muss ich auch von Ad. Weber ²⁾ 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:

¹⁾ Diese Ber. VIII, 771.

²⁾ Inaug.-Dissertation, Zürich 1876.

Zum Schluss führe ich auch noch die spec. Gew. und die fractionirte Destillation zweier künstlicher Gemische von Dimethylanilin und Anilin an:

Das Dimethylanilin hatte das spec. Gew. 0.9645	} bei 15°.
Das Anilin - - - - 1.0260	

Nun gaben

75 pCt. Dimethylanilin und	} das spec. Gew. 0,9852 und 85 pCt. destil-
25 - Anilin	
50 pCt. Dimethylanilin und	} das spec. Gew. 0.9942 und 90 pCt. destil-
50 - Anilin	

Offenbach a. M., den 20. Januar 1877.

56. Ernst Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen eines Glutaminsäure-Amides in den Kürbiskeimlingen.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Es ist eine schon seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass viele Keimpflanzen Asparagin enthalten. Die bezüglichlichen Beobachtungen sind in neuester Zeit besonders durch Pfeffer ¹⁾ mit Hilfe einer zum mikrochemischen Nachweis des genannten Stoffs geeigneten Methode erweitert worden. Auch hat man den Asparagin-Gehalt einiger Keimpflanzen nach einem von Sachse vorgeschlagenen Verfahren ²⁾ quantitativ bestimmt. Bei Ausführung dieses Verfahrens kocht man die asparaginhaltigen Pflanzenextrakte mit HCl, zerlegt auf solche Weise das Asparagin in Asparaginsäure und Ammoniak und berechnet aus der Menge des gebildeten NH₄Cl die vorhanden gewesene Asparagin-Quantität.

Natürlich kann diese Methode nur dann richtige Zahlen liefern, wenn nicht neben Asparagin andere Amide vorhanden sind, welche gleichfalls beim Kochen mit HCl Ammoniak liefern. Einige Beobachtungen deuten darauf hin, dass in der That in manchen Keimpflanzen solche Körper vorkommen. So fanden z. B. Sabanin und Laskowsky ³⁾, dass in einem Extrakt aus Kürbiskeimlingen beim Kochen mit HCl eine nicht unbedeutende Menge von Ammoniaksalz sich bildete, dass es aber nicht möglich war, aus diesem Extrakte Asparagin abzuscheiden; und auch Pfeffer vermochte in Kürbiskeimlingen kein Asparagin nachzuweisen.

Diese Angaben brachten uns auf den Gedanken zu prüfen, ob hier vielleicht statt des Asparagins ein homologer Körper, z. B. ein

¹⁾ Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik, Bd. 8, S. 429.

²⁾ Landwirthsch. Versuchstationen, Bd. 16, S. 61.

³⁾ Ebendasselbst, Bd. 18, S. 405.