

Mittheilungen aus W. Staedel's Laboratorium, Technische Hochschule zu Darmstadt.

I. Methylierung der Nitrotoluidine.

Alexander v. Tatschaloff: Methylierung des o-Nitro-o-toluidins.

Das o-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp. $91,5^{\circ}$)¹⁾ wurde dargestellt durch partielle Reduktion von technischem v-s-Dinitrotoluol 1.2.6.²⁾ mittelst der theoretischen Menge alkoholischer Schwefelammoniumlösung von bekanntem Gehalt und wurde einmal umkrystallisirt. Zum Zwecke der Methylierung desselben nach der Methode von H. Reinhardt und W. Staedel³⁾ war erforderlichlich das

Bromhydrat des o-Nitro-o-Toluidins.

60 Grm. der reinen Base wurden allmählich eingetragen in ca. das Doppelte ihres Gewichts an 40 procent. Bromwasserstoffsäure, wobei die ersten Antheile sich leicht lösten; um alles zu lösen, musste erwärmt und auf das ca. dreifache Volum mit Wasser verdünnt werden.

Das Bromhydrat krystallisirte beim Erkalten der Lösung je nach der Concentration in ineinander verwachsenen Blättchen, breiten oder langen, dünnen Nadeln von gelblich-weisser Farbe. Das Salz dissociirt beim Behandeln mit reinem Wasser.

Ausbeute 91 Grm. (theor. 92 Grm.).

Jodhydrat des o-Nitro-o-Toluidins.

Beim Eintragen der Base in überschüssige, verdünnte Jodwasserstoffsäure wurde sie leicht gelöst. Durch Verdunsten der Lösung in einem evacuirten Exsiccator von dunklem Glas schieden sich nach mehreren Tagen wohlgeformte, zum Theil grosse, compacte Krystalle des Jodhydrats aus, welche in

¹⁾ Bernthsen, Ber. 15, 3018.

²⁾ Staedel, Ann. Chem. 217, 205 u. 225, 384.

³⁾ Ber. 16, 29.

einer Portion rhomboëdrische, in einer andern flachprismatische Form hatten. Leider waren sie durch aus der Jodwasserstoffsäure ausgeschiedenes Jod braun gefärbt, so dass auch die Ausbeute zu hoch ausfiel. Es gelang nicht, das Jodhydrat aus Wasser umzukrystallisiren, da es durch dieses dissociirt, und auch nicht aus Alkohol, da es darin zu leicht löslich ist. — Beim Versuch, das Jodhydrat durch Erhitzen mit Aethylalkohol in geschlossener Röhre zu äthyliren, verlief (wahrscheinlich in Folge der reducirenden Wirkung des Jodwasserstoffs) die Reaktion anders als gewünscht und es wurde nur ein nicht zur Untersuchung geeignetes, harziges Produkt erhalten.

Methylierung des o-Nitro-o-Toluidinbromhydrats.

Zur Methylierung des Bromhydrats wurde dasselbe in Portionen von ca. 20 Grm. mit den für die Darstellung des entsprechenden Ammoniumbromids erforderlichen Mengen Methylalkohol (auf 1 Mol. Bromhydrat 3 Mol. Methylalkohol nebst 5% Ueberschuss) 6—10 Stunden lang auf 100°—110° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich ätherisch riechendes Gas unter starkem Druck; der dunkelrothe, flüssige Inhalt erstarrte beim Schütteln zu einer bräunlichen Krystallmasse, welche mit Wasser, worin sie sich leicht löste, herausgespült wurde. Die Lösung war aber trüb durch ausgeschiedene braune Oeltröpfchen. Nach Verjagen des überschüssigen Methylalkohols wurde die noch stärker verdünnte, wässrige Flüssigkeit 4—5 mal mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt, welcher die Oeltröpfchen löste.

A) Aetherische Lösung.

Die ätherische Lösung wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und von einer geringen braunen Verunreinigung abfiltrirt. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb ein rothgelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches weder bei längerem Stehen im Exsiccator, noch in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz zum Erstarren gebracht werden konnte. Um es von eventuell anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, wurde das Oel mit überhitztem Wasserdampf destillirt, wobei es zwar langsam, aber nahezu vollständig über-

ging mit Hinterlassung eines nur geringen harzigen Rückstands. Das wässrige Destillat wurde wieder mit gewaschenem Aether zweimal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über geglühter Pottasche getrocknet und durch Durchsaugen von trockner Luft von Aether befreit, wobei die Base wieder ölig zurückblieb. Während nun das Oel beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sich bei ca. 300° zersetzte, unter Auftreten eines Geruchs nach Häringslake (Dimethylamin), liess es sich unter vermindertem Druck destilliren und zwar bei 9,5–10 Cm. Hg bei dem constanten Siedepunkt von 191° – 192° . Ein Theil des Destillats, in eine Kältemischung von Kohlensäureschnee und Aether gebracht, erstarrte zu einer hellgelben, krystallinischen Masse. Als eine kleine Menge davon jetzt der übrigen Flüssigkeit eingemengt wurde, bewirkte dies ein langsames Krystallisiren derselben in grossen, kompakten, durchsichtigen, goldgelben Krystallen. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier betrug die Menge des so erhaltenen Produkts 45 Grm. aus 89 Grm. Bromhydrat der primären Base, entsprechend 65,5 % der Theorie, berechnet auf $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot N(CH_3)_2$. Die Analyse ergab auf diese Formel stimmende Zahlen:

- I. 0,3067 Grm. Subst. gaben 0,6745 Grm. CO_2 u. 0,1935 Grm. H_2O .
- II. 0,3395 Grm. Subst. gaben 0,7442 Grm. CO_2 u. 0,2104 Grm. H_2O .
- III. 0,1385 Grm. Subst. gaben 18,4 Cm. N bei $11,5^{\circ}$ und 758 Mm. B.
- IV. 0,2218 Grm. Subst. gaben 29,6 Cm. N bei $10,9^{\circ}$ u. 758,5 Mm. B.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$:

		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	60,00	59,98	59,78	—	—
H	6,67	7,01	6,88	—	—
N	15,55	—	—	15,76	15,88 %.

Als Schmelzpunkt der zur Analyse benutzten Krystalle wurde 25° – $25,50^{\circ}$ gefunden. Die Substanz krystallisirte aus absolutem Aether beim Verdunstenlassen desselben über Schwefelsäure (nach Zugabe eines Körnchens fester Substanz) in abgestumpften, quadratischen, treppenartig abgestuften (flachen) Pyramiden. — Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroin.

B)

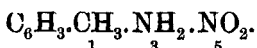
Die mit Aether ausgeschüttelte, wässrige Lösung des Inhalts der verschiedenen Röhren, in welcher die Anwesenheit

242 Haibach: Methylierung der Nitrotoluidine.

des der gefundenen tertiären Base entsprechenden Ammoniumbromids $\text{C}_6\text{H}_3\text{.NO}_2\text{.CH}_3\text{.N(CH}_3\text{)}_3\text{Br}$ zu vermuthen war, wurde auf dem Wasserbade stark concentrirt, wobei reichlich Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwichen. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem körnigen Krystallbrei, der sich nicht gut aus Wasser (damit entstand eine dunkle Lösung), wohl aber aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiren liess. Es wurden so 13 Grm. hellgraubraune Blättchen erhalten, die sich bei näherer Prüfung ihres Verhaltens gegen Alkali nicht als Ammoniumbromid, sondern als Bromhydrat der tertiären Base erwiesen und identisch waren mit einem aus reiner tertiärer Base hergestellten Bromhydrate.

Es wurden nun die verschiedensten Versuche angestellt, um obiges Bromhydrat durch weiteres Erhitzen mit Methylalkohol bzw. die freie tertiäre Base durch Erhitzen mit Methyljodid in die entsprechenden Ammoniumverbindungen zu verwandeln, jedoch wurde immer nur die tertiäre Base (bzw. ihr Bromhydrat) unverändert zurückerhalten.

Ad. Haibach: Methylierung des symmetrischen Nitrotoluidins,



Das symmetrische Nitrotoluidin wurde dargestellt durch Reduktion des symmetrischen Dinitrotoluols¹⁾ und dieses wiederum aus s-Dinitro-p-toluidin durch Diazotiren und Zersetzen der Diazoverbindung.²⁾ — Das s-Dinitro-p-toluidin wurde auf zweierlei Weise dargestellt und zwar ausgehend:

- a) vom m-m-Dinitro-p-kresol³⁾ — Natriumsalz — Silbersalz — Methyläther⁴⁾ — Dinitro-toluidin⁵⁾;
- b) vom p-Toluidin-p-acettoluidin — Dinitro-p-acettoluidin⁶⁾ — Dinitro-p-toluidin.

¹⁾ Staedel, Ann. Chem. 217, 199.

²⁾ Staedel, das. 217, 190.

³⁾ Staedel, das. 217, 53; 224, 139.

⁴⁾ Staedel, das. 217, 167.

⁵⁾ Staedel, das. 217, 186.

⁶⁾ Staedel, das. 217, 186.

Bromwasserstoffsäures Nitrotoluidin.

5 Grm. s-Nitrotoluidin wurden eingetragen in so viel 48 procent. Bromwasserstoffsäure, dass sich beim Erwärmen alles löste. Beim Erkalten schied sich das bromwasserstoffsaure s-Nitrotoluidin in dünnen, fast farblosen Blättchen aus. Aus der Mutterlauge wurde keine Krystallisation mehr erhalten. — Das Salz wird sowohl in festem Zustande beim Uebergiessen mit Wasser, als auch beim Verdünnen seiner Lösung in überschüssiger Bromwasserstoffsäure dissociirt. 18 Grm. Nitrotoluidin gaben 25 Grm. Salz.

Methylierung des bromwasserstoffsauren s-Nitrotoluidins.

Die Methylierung verlief ganz analog der des Nitroanilins.¹⁾ Durch Erhitzen des bromwasserstoffsauren Nitrotoluidins mit Methylalkohol wurde das bromwasserstoffsaure Salz des s-Nitrodimethyltoluidins (stets, auch bei Anwendung eines Ueberschusses) und das Trimethyl-s-nitrotolyl-ammoniumbromid erhalten mit analogen Eigenschaften wie die entsprechenden Derivate des m-Nitroanilins.

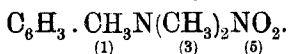
Ausführung der Versuche.

Das bromwasserstoffsaure Nitrotoluidin wurde $3\frac{1}{2}$ Stunden lang mit der Hälfte mehr Methylalkohol als für Darstellung des Ammoniumbromids erforderlich im Schiessofofen auf 100° bis 115° erhitzt.²⁾ Das Reactionsprodukt, eine tiefrothe Flüssigkeit, erstarrt bald nach Oeffnen der Röhre zu einem Krystallbrei, bestehend aus dem Bromhydrat der tertiären Base und dem Bromid der Ammoniumbase. Beim Uebergiessen mit Wasser lösten sich die Krystalle, indem sich ein rother Niederschlag (freie tertiäre Base durch Zersetzung des Bromhydrats) ausschied. Derselbe wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Lösung getrennt, worin das Bromid der quaternären Base zurückbleiben musste.

¹⁾ Staedel u. Bauer, Ber. 19, 1939.

²⁾ Wie sich später herausstellte, genügt eine Erwärmung auf 100° .

a) s-Nitro-dimethyltoluidin,



Beim Verdunsten des gelben, ätherischen Auszugs blieben grosse, flache, gelbrothe Krystalle zurück, welche von 42°—48° schmolzen. Zur bessern Reinigung wurde die Substanz mit Wasserdampf destillirt, wobei 5 Grm. mit 2 Liter Wasser als dickes rothes, bald erstarrendes Oel übergingen. Die Gelbfärbung des Wassers zeigte eine allerdings nur sehr geringe Löslichkeit des Körpers in Wasser an. Nach dem Ausschütteln des Destillats mit Aether und dem Verdunsten des letzteren blieb die Substanz in prächtig dunkelroth gefärbten, grossen, rhombischen, flachen Pyramiden zurück vom Schmelzp. 48°—50°. Da die Substanz noch mit einem ätherischen Geruch behaftet war und bei der Analyse 1,9% und 1,2% H mehr ergab als die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ verlangt, so wurde eine Probe 1 Stunde lang bei 80° erhitzt, wobei sie unter Verschwinden des ätherischen Geruchs eine Gewichtsabnahme von 1,17% erfuhr. Der nun bei 50°—51° schmelzende Körper ergab folgende Zahlen:

1.	Angewandt:	Erhalten:
	0,2054 Grm.	0,1238 Grm. H_2O = 6,69 % H
		0,4566 Grm. CO_2 = 60,62 % C.
2.	0,3025 Grm.	

Gefunden: 45,8 Ccm. N bei 27,5° und 751 Mm. = 16,22 % N.

	Berechnet auf	Gefunden:
	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$:	
C	60,00	60,62 %
H	6,66	6,69 „
N	15,53	16,22 „.

b) Trimethyl-s-Nitrotolylammoniumbromid.

Die von der ätherischen Lösung der tertiären Base getrennte, schwach carmoisinroth gefärbte wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwichen (von der Zersetzung des Bromhydrats der tertiären Base herrührend). Die nach starkem Einengen tief dunkel gefärbte Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer aus farblosen, nadelförmigen Krystallen be-

stehenden Masse. Dieselbe liess sich unzersetzt zweimal aus Wasser, worin sie äusserst leicht löslich ist, umkrystallisiren. Die Substanz krystallisirt aus stark concentrirter Lösung in langen, dünnen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, aus etwas verdünnter Lösung bei längerem Stehen in compacten, rhombischen Säulen (bis 10 Mm. lang und bis 3 Mm. dick). In Aether und Alkohol ist die Substanz unlöslich. Bei längerem Stehen an der Luft verwittern die Krystalle.

6,4556 Grm. Substanz verloren nach vierwöchentlichem Stehen im Exsiccator, zunächst über Chlorcalcium, dann über Schwefelsäure an Gewicht 0,7369 Grm. oder 11,42 % H_2O .

Berechnet auf $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
11,57 % H_2O .

Bestimmung des Bromgehaltes.

a) 0,2788 Grm. wasserfreie Substanz wurde, in Wasser gelöst, zu einem Ueberschuss an feuchtem Silberoxyd gegeben und das Ganze über Nacht stehen gelassen. Der auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelte Niederschlag wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, mit Wasser nachgewaschen und bei 100° getrocknet und gewogen. — Gefunden AgBr: 0,1884 Grm. = 28,75 % Br.

b) 0,3384 Grm. wasserfreie Substanz, in salpetersaurer Lösung direct mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,2299 Grm. AgBr oder 28,9 % Br.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Br}$:	1.	2.
Br	29,09	28,75	28,9 %.

Zersetzung der Ammoniumbase.

Zu dem aus 3 Grm. Silbernitrat gefällten Silberoxyd wurde die Lösung von 3 Grm. Ammoniumbromid gegeben, wobei sofort Geruch nach Trimethylamin auftrat. Nach mehrstündigem Stehen wurde die vom Bromsilber abfiltrirte, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in einer kleinen Retorte (mit vorgelegtem Kühler) langsam eingedampft, wobei sie sich dunkel färbte und trübte. Zur Vermeidung des Siedeverzugs wurde nach einiger Zeit Kohlensäure durchgeleitet. Mit den Wasserdämpfen ging tertiäre Base über, welche im Kühlrohr erstarrte. Während der ganzen Destillation machte sich stets ein ziemlich starker Geruch nach Trimethylamin bemerkbar. Der schliesslich hinterbleibende, dunkelrothe, zähflüssige Rückstand gab beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure eine

ziemlich lebhaft Kohlensäureentwicklung, enthielt also das kohlensaure Salz der Ammoniumbase, welches ebenso wie die freie Base sich beim Erwärmen seiner Lösung allmählich zersetzt. In der Salzsäure löste sich fast alles auf, bis auf einige Oeltröpfchen, welche in Aether aufgenommen wurden. Zur Prüfung auf etwa entstandenes Nitrokresol wurde der ätherische Auszug mit Natronlauge durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb tertiäre Base.

Nach Ansäuern der alkalischen Lösung wurde die Flüssigkeit neuerdings mit Aether durchgeschüttelt. Durch Verdunsten desselben wurde eine sehr geringe Menge hellgelber Kryställchen erhalten, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 60° (Litter. 62°) als s-Nitrokresol erwiesen.

Ad. Haibach: Methylierung des o-Nitro-p-toluidins,

$$\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH}_3\text{.NO}_2\text{.NH}_2$$
1
2
4

Das o-Nitro-p-toluidin wurde dargestellt durch partielle Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols (1,2,4) mit Schwefelwasserstoff in der Kälte nach Beilstein und Kuhlberg.¹⁾ Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 81,5°.

Bromwasserstoffsäures Nitrotoluidin (1,2,4).

Durch Lösen des Nitrotoluidins in heisser 48 procent. Bromwasserstoffsäure wurde das bromwasserstoffsäure Salz desselben erhalten, welches sich beim Erkalten der Lösung in Form eines Krystallbreies ausschied. Aus überschüssiger Bromwasserstoffsäure krystallisirt es in grossen, dünnen, farblosen Blättchen, bei Anwendung von wenig mehr als der berechneten Menge und Verdünnung mit Wasser dagegen mit schwach röthlicher Farbe. — Dieses Salz ist gegen Wasser etwas beständiger als das entsprechende Salz des s-Nitrotoluidins, da es mit kaltem Wasser eine klare, jedoch schwach röthlich gefärbte Lösung giebt, welche sich allerdings beim Kochen zersetzt, so dass sich beim Erkalten das freie, gelbrothe Nitrotoluidin wieder abscheidet.

¹⁾ Ann. Chem. 155, 14.

Das Salz ist luftbeständig; dagegen verloren 0,7031 Grm. desselben bei 6tägigem Stehen über Schwefelsäure 0,1215 Grm. an Gewicht, entsprechend 17,28 % H_2O oder 3 Mol. H_2O . [Theoretisch 18,13 % berechnet auf $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NO}_2\text{NH}_2\cdot\text{HBr}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$].

Methylierung des bromwasserstoffsäuren Nitrotoluidins (1,2,4).

Die Methylierung wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie beim s-Nitrotoluidin beschrieben ist.

60 Grm. bromwasserstoffsäures Salz wurden in Antheilen von je 15 Grm. in geschlossenen Röhren mit je 10 Grm. (theor. 6,2 Grm.) Methylalkohol im Schiessofen 4—5 Stunden lang auf 100° — 120° erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich in den Röhren eine dunkelrothe Flüssigkeit, mit farblosen Krystallen durchsetzt. — Beim Oeffnen der Röhren entwich unter ziemlich starkem Druck ein Gas (wohl Methyläther). — Die Flüssigkeit, aus welcher sich nun immer mehr Krystalle abschieden, wurde in Wasser gegossen, woraus sich eine geringe Menge eines dunklen Oeles absonderte. Beim Ausschütteln der ganzen Masse mit alkoholfreiem Aether löste sich das Oel bis auf eine geringe, schwarze, harzige Masse.

a) Die tertiäre Base.

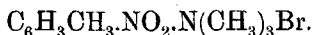
o-Nitrodimethyl-p-toluidin.

Der hellgelb gefärbte Aether hinterliess beim Verdunsten ein dickes Oel von kirschrother Farbe, welches erst nach 10tägigem Stehen beim Schütteln zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Da die Substanz gleichfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wurde sie zur Reinigung auf solche Weise destillirt. Das mit Aether aus dem Destillat ausgezogene rothe, dicke Oel erstarrte wieder in Eiswasser zu dünnen faserigen Krystallen vom Schmelzp. 35° . Der denselben ebenfalls anhaftende ätherische Geruch verschwand bei zweistündigem Erhitzen auf 60° — 70° .

Angewandt:	Gefunden:	Berechnet:
0,2428 Grm.	H_2O : 0,1548 Grm. = 7,08 % H	6,69 % H
	CO_2 : 0,5417 Grm. = 60,84 % C	60,00 % C.

b) Das Bromid der Ammoniumbase.

Trimethyl-o-nitro-p-tolylammoniumbromid,



Die von der ätherischen Lösung der tertiären Base getrennte wässrige Lösung des Ammoniumbromids, welche eine tief dunkel carmoisinrothe Farbe besass, wurde auf dem Wasserbade stark eingedampft, worauf sich das Bromid beim Erkalten in schmutzig röthlich gefärbten Krystallen ausschied, welche auf dem Saugfilter von der Mutterlauge getrennt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurden, wodurch ihre Farbe heller wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde so das Bromid in fast farblosen, rhombischen Prismen und Pyramiden erhalten. Dieselben enthalten ein halbes Molekül H_2O .

2,6942 Grm. verloren nach dreistündigem Erhitzen auf 110° an Gewicht 0,0784 Grm., entsprechend 2,9 % H.

Berechnet auf $[2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}]$:

H_2O 3,17 %.

Bestimmung des Bromgehaltes.

0,2496 Grm. wasserfreie Substanz gaben mit Silbernitrat 0,1684 Grm. $\text{AgBr} = 28,7\%$ Br.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$:

Br 29,09 %.

Ueber die Ausbeute ist Folgendes zu sagen:

Bei der Methylierung des 1,2,4-Nitrotoluidins wird weitaus der grösste Theil in das Ammoniumbromid übergeführt; so wurden aus 60 Grm. bromwasserstoffsauem Nitrotoluidin erhalten 10 Grm. tertiäre Base und 39 Grm. Ammoniumbromid.

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass das bromwasserstoffsauere Nitrotoluidin 3 Mol. und das Ammoniumbromid $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält.

Nehmen wir an, es sei in den 10 Grm. der tertiären Base die ganze entstandene Menge derselben erhalten worden, so wären hierzu nöthig 15,9 Grm. bromwasserstoffsaueres s-Nitrotoluidin. Also sind $60 - 15,9 = 44,1$ Grm. Salz in Ammoniumbromid übergeführt worden, entsprechend 43 Grm. Ammoniumbromid (theoretisch). Erhalten wurden 39 Grm. oder 90 %, der Theorie.

O. Staden: Methylierung des p-Nitro-o-toluidins.

Das zu den Methylierungsversuchen erforderliche Bromhydrat wurde durch Auflösen eines p-Nitro-o-toluidins, Schmelzpunkt $107^{\circ 1)}$, in einem kleinen Ueberschuss schwach erwärmter 48 procent. Bromwasserstofflösung und Erkaltenlassen der Lösung in Form kleiner, glänzender, schwach röthlich gefärbter Krystalle erhalten. Die Ausbeute entsprach fast genau der Berechnung. Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in wässrigem Bromwasserstoff.

Die Analyse entsprach der Formel $C_6H_3CH_3NH_2NO_2$, HBr.

0,2742 Grm. gaben 0,2203 Grm. Bromsilber, entsprechend 34,18 % Br; die Formel verlangt 34,61 %.

Je 10 Mol. dieses Bromhydrats wurden mit je 22 Mol. Methylalkohol ca. 6 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Die Methylierung war alsdann beendet. Die Reaktionsmasse, schwach röthlich, theilweise krystallisirt, wurde in Wasser gebracht, wobei sich ein Oel in reichlicher Menge ausschied und die Krystalle sich lösten. Beim Ausschütteln der verdünnten wässrigen Lösung mit viel Aether wurde die ganze Menge tertiärer Base von Aether gelöst und die wässrige Lösung gab beim Verdampfen nur einen Rückstand von Krystallen des Bromids der Ammoniumbase. Das zuerst vorhandene Bromhydrat der tertiären Base wurde also durch Wasser vollständig zersetzt, wenn die hierbei entstandene freie Base durch Aether entfernt wurde.

Aus der ätherischen Lösung wurde die tertiäre Base, das p-Nitrodimethyl-o-toluidin zunächst als gelbrothes Oel erhalten. Nachdem dieses jedoch im Vacuumapparat destillirt worden war, liess es sich leicht zum Erstärren bringen und bildete dann prächtige, goldgelbe Blättchen oder Säulchen vom Schmelzp. $14^{\circ 2)}$

¹⁾ E. Nölting u. A. Collin, Ber. 17, 265.

²⁾ Die Schmelzpunktbestimmung wurde in der Art ausgeführt, dass eine grössere Probe, circa 8—10 Grm., der Base in Eis abgekühlt wurde. Da sie lange im überschmolzenen Zustande verharret, erstarrt sie hierbei nicht. Eine ganz kleine Probe, circa 0,1 Grm., wurde nun in einem engen Röhrchen, an der Kugel eines Thermometers haftend, durch Ein-

Die Siedepunkte und correspondirende Drucke sind:

178° bei 40 Mm.

180° bei 62 Mm.

184° bei 77 Mm.

Analysen:

I.	0,2082 Grm. Subst. gaben 0,4466 Grm. CO ₂ u. 0,1138 Grm. H ₂ O.
II.	0,2657 Grm. Subst. gaben 0,5850 Grm. CO ₂ u. 0,1493 Grm. H ₂ O.
III.	0,2945 Grm. Subst. gaben 0,6480 Grm. CO ₂ u. 0,1800 Grm. H ₂ O.
IV.	0,1165 Grm. Subst. gaben 0,2555 Grm. CO ₂ u. 0,0665 Grm. H ₂ O.
V.	0,2165 Grm. Subst. gaben 0,4735 Grm. CO ₂ u. 0,0945 Grm. H ₂ O.
VI.	0,2406 Grm. Subst. gaben 33,4 Ccm. N bei 19° u. 751,4 Mm. B.
VII.	0,2212 Grm. Subst. gaben 30,2 Ccm. N bei 19° u. 751,4 Mm. B.
VIII.	0,1415 Grm. Subst. gaben 19,8 Ccm. N bei 20,8° u. 751 Mm. B.

Berechnet auf die Formel $C_6H_5CH_3N(CH_3)_2NO_2$:

C	60,00 %
H	6,66 „
N	15,55 „

Gefunden:

C	58,51	58,61	59,68	59,82	59,67	—	—	—
H	6,07	6,25	6,79	6,27	4,85	—	—	—
N	—	—	—	—	—	15,74	15,74	15,80 %.

Die Brom- und Chlorhydrate der Base krystallisiren leicht und schön in farblosen Blättchen oder Säulchen.

stellen des engen Röhrchens in ein Gefäss mit Methylchlorid zum Erstarren gebracht. Als man darauf das Thermometer mit der an einer Kugel haftenden festen Substanz in die unterkühlte Hauptmasse brachte, erstarrte diese rasch zu einer strahlig krystallisirten Masse. Das Thermometer stieg dabei auf 14°. Dieser Versuch wurde mehrfach wiederholt und ergab stets das gleiche Resultat.

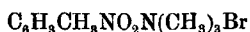
Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf das Methylchlorid als ein ganz ausserordentlich bequemes Kältemittel hinweisen. Seine Anwendung scheint, wenigstens in Deutschland, nicht häufig zu sein, während man es in französischen Instituten des Oeffteren im Gebrauche sieht. Flüssiges Methylchlorid hat in offenen Gefässen eine Temperatur von – 23°. Bei Verwendung von Dewar-Gefässen zum Aufbewahren des Methylchlorids während eines Kälteversuchs erleidet man durch äussere Erwärmung nur wenig Verlust. Den gewöhnlichen Kältemischungen ist es entschieden vorzuziehen, schon wegen der grösseren Reinlichkeit des Arbeitens damit, ganz abgesehen davon, dass seine Temperatur eben nahezu constant ist. W. St.

R. Gnehm und E. Blumer¹⁾ und später A. Rohde²⁾ haben ein Nitrodimethyl-o-toluidin beschrieben, dem sie die gleiche Structur zuerkennen, wie dem hier beschriebenen. R. Gnehm und E. Blumer erhielten es sowohl durch Nitriren von Dimethyl-o-toluidin als auch durch Methylieren von p-Nitro-o-toluidin (wohl durch CH_3J).

A. Rohde stellte es nur auf ersterem Wege dar. An beiden Stellen ist die Verbindung als ein, selbst in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel beschrieben, während sie sich thatsächlich leicht in schönen Krystallen gewinnen lässt.

Das Bromid der Ammoniumbase blieb, wie oben angegeben, in der durch Aether von der tertiären Base befreiten wässrigen Lösung zurück und konnte nach dem Verdampfen derselben in grossen, schwach gelblichen oder kleineren, tafelförmigen, ganz farblosen Krystallen erhalten werden.

Eine Brombestimmung ergab 29,06 % Br, während die Formel



29,09 % verlangt.

Das Bromid löst sich leicht in Wasser, wird durch Silber- oder Bleioxyd leicht zersetzt und liefert die freie Base, die jedoch beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung sofort unter Bildung der tertiären Base zersetzt wird. Das Auftreten von Trimethylamin, wie bei einigen der Isomeren (s. vorhergehende Abhandlung) und bei der Methylammoniumbase aus m-Nitroanilin wurde nicht beobachtet.

Es ist bemerkenswerth, dass das Ammoniumbromid bei diesen Versuchen in verhältnissmässig reichlicher Menge entsteht, während seine Bildung, ebenso wie die des Ammoniumjodids, beim Erhitzen des Bromhydrates der tertiären Base mit Methylalkohol oder der tertiären Base selbst mit Methyljodid keineswegs glatt verläuft. Stets blieben bei diesen Versuchen die Hauptmengen der tertiären Base unverändert, selbst

¹⁾ Ann. Chem. 304, 107.

²⁾ Zeitschr. Elektrochem. 7, 329.

wenn ein Ueberschuss von Methylalkohol, bzw. Methyljodid angewandt und lange Zeit auf 100° erhitzt wurde.

Einige vergleichende Versuche zeigten denn auch in der That, dass die Ammoniumverbindung leichter und reichlicher aus der primären Base bei Anwendung von 3 Mol. Methylalkohol entsteht, als aus tertiärer Base bei Anwendung von 2 Mol. Methylalkohol.

Im ersteren Falle wurden durchschnittlich 90% der primären Base in Ammoniumbromid und 10% in tertiäre Base verwandelt, während im zweiten Falle etwa 25%—50% der tertiären Base unverändert blieben.

II. Bildung quaternärer aromatischer Basen;

von

S. Schliom.

Beobachtungen bei der Methylierung nitrirter Toluidine, über die in vorstehenden Abhandlungen berichtet wurde, insbesondere die Beobachtung der Thatsache, dass das o-Nitro-dimethyl-o-toluidin, $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{CH_3}\overset{6}{NO_2}\overset{6}{N}(CH_3)_2$, sich auf keine Weise in das Bromid oder Jodid einer quaternären Base überführen liess, weiter die eigenthümlichen Erscheinungen beim Methylieren von p-Nitro-o-toluidin, worüber O. Staden berichtet hat, waren die Veranlassung, vergleichende Versuche anzustellen zur Darstellung quaternärer Bromide, einerseits aus primären, andererseits aus tertiären Basen. Die Versuche beschränkten sich bislang auf die Methylierung einiger aromatischer Amine. Diese wurden stets durch Erhitzen der Bromhydrate mit Methylalkohol bewerkstelligt. Es ergab sich hierbei, wie aus nachfolgender Tabelle zu ersehen ist, dass die Bildung der quaternären Verbindung beim Anilin aus der tertiären Base reichlicher als aus der primären erfolgt, dass aber beim p-Toluidin und m-Nitroanilin gerade das Umgekehrte der Fall ist, dass überhaupt m-Nitroanilin am leichtesten sich