

5. W. Staedel: Brom- und Jodhydrate aromatischer Basen.

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anilimbrom- und Jodhydrat sind bereits von A. W. Hofmann dargestellt und beschrieben worden. Das Bromhydrat des Anilins ist ein durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnetes Salz; leicht erhält man es in grossen, rechteckigen, farblosen, luftbeständigen Tafeln. Fast noch schöner krystallisirt das Jodhydrat, welches grosse, rhombische Prismen bildet; an der Luft färben sich diese Krystalle bald violett, später braun. Folgende Brom- und Jodhydrate sind dagegen früher noch nicht beschrieben worden.

o-Toluidinbromhydrat, C_7H_9NHBr , grosse, rhombische Prismen, sehr leicht krystallisirend; eine Krystallbeschreibung hat Hr. R. Bertram¹⁾ gegeben. *o*-Toluidinjodhydrat, C_7H_9NHJ , dünne, rhombische Prismen; wird durch viel Wasser theilweise versetzt, wobei sich *o*-Toluidin in Tröpfchen abscheidet. *p*-Toluidinbromhydrat, C_7H_9NHBr , bildet weisse Krystallblätter. *p*-Toluidinjodhydrat, C_7H_9NHJ , ist dem vorigen sehr ähnlich; es ist wie das Jodhydrat des *o*-Toluidins etwas hygroskopisch. Xylidinbromhydrate, $C_8H_{11}NHBr$; löst man käufliches Xylidin in mässig concentrirter Bromwasserstoffsäure in der Wärme auf, so krystallisirt beim Erkalten zuerst eine nicht unbeträchtliche Menge feiner Nadeln eines Xylidinbromhydrates aus, später erscheinen grosse, wohl ausgebildete rhombische Krystalle eines Xylidinbromhydrates, deren genaue Beschreibung Hr. R. Bertram²⁾ gegeben hat. Die nadelförmigen Krystalle bilden das Bromhydrat des *a*-Amido-*m*-xylols, C_6H_3 ¹ CH_3 ³ CH_3 ⁴ NH_2 (Schmelzpunkt der Acetverbindung 127°). Das in den grossen rhombischen Krystallen enthaltene Xylidin ist wahrscheinlich *a*-Amido-*o*-xylol (Schmelzpunkt der Acetverbindung 129—130°); seine Constitution soll noch festgestellt werden. *m*-Chloranilinbromhydrat, $C_6H_6ClNHBr$, schöne, grosse, hellrosaroth, glänzende Tafeln. *p*-Bromanilinbromhydrat, $C_6H_6BrNHBr + \frac{1}{2} H_2O$, grosse weisse, anscheinend monokline Säulen, an der Luft verwitternd und undurchsichtig werdend. *m*-Nitroanilinbromhydrat, $C_6H_6(NO_2)NHBr$ (?), schöne, gelbe Tafeln, die an der Luft rasch verwittern und Bromwasserstoff abgeben. *o*- und *p*-Nitroanilin lösen sich gleichfalls leicht in Bromwasserstoff; aus der Lösung des letzteren krystallisirt ein Bromhydrat in grossen Säulen aus. *m*-Phenetidin-

¹⁾ Inauguraldiss., Göttingen 1882; s. auch Beibl. z. Ann. Chem. Phys. 1882, 779.

²⁾ l. c.

bromhydrat, $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow N H_2 \end{matrix} \text{---} HBr (?)$, (freie Base ist flüchtig; Chlorostannat, schöne, glänzende Blätter), bildet leicht lösliche Blätter.

Alle die genannten Brom- und Jodhydrate, mit Ausnahme der Salze des *p*-Toluidins und *m*-Nitroanilins, zeigen eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit; ihre Lösungen reagiren sauer, sie nehmen reichliche Mengen der freien Basen auf, ohne die saure Reaktion zu verlieren.

Darmstadt, 3. Januar 1883. Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

6. H. Reinhardt und W. Staedel: Methylierung und Aethylierung des Anilins und Toluidins.

(Eingegangen am 6. Januar; verl. in der-Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erhitzt man die in den vorstehenden Mittheilungen beschriebenen Brom- oder Jodhydrate mit den berechneten Mengen Methylalkohol oder Aethylalkohols auf 145—150° resp. 125°, so bilden sich reichlich die entsprechenden secundären, resp. tertiären Basen. Die Ausbeuten sind meist sehr gut. Die folgende Tabelle (s. Seite 30) enthält eine Zusammenstellung der mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin erhaltenen Resultate.

Die Bromhydrate wurden ca. 8 Stunden lang auf 145—150°, die Jodhydrate ebensolange auf 125° erhitzt. Die secundären Basen wurden nach dem von E. Fischer¹⁾ angegebenen Verfahren isolirt; an Methylalkohol wurde in der Regel ein Ueberschuss von 5 pCt., an Aethylalkohol von 5—10 Proc. bei der Darstellung der tertiären Basen angewendet.

Die bei den oben erwähnten Versuchen erhaltenen Verbindungen sind mit Ausnahme des Mono- und Diäthyl-*o*-toluidins bereits bekannt. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Siedepunkte sämtlicher oben erwähnter Basen, sowie einige Eigenschaften mehrerer, aus diesen Basen dargestellter, Abkömmlinge.

Monomethylanilin, Sdp. 192° bei 754 mm. Acetverbindung bildet aus Wasser krystallisirt lange Säulen oder kurze Prismen; Schmp. 101°.

Dimethylanilin, Sdp. 192°. Chloroplatinat bildet entweder grosse, viereckige, rothgelbe, wasserfreie Tafeln oder tiefrobinrothe Säulen, welche nach der Formel $(C_6H_5NHCl)_2 Pt Cl_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 151.