

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. Fischer <sup>1)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 151.

Base	gewonnen aus		Ausbeute	
	primärem Amin	Alkohol	in pCt. der berechneten Menge	in pCt. des Basenge-misches
Monomethylanilin . .	1 Mol. Bromhydrat	1 Mol. CH <sub>3</sub> OH	pCt. 34.4	pCt. 35.5
» »	1 Mol. Jodhydrat .	1 Mol. CH <sub>3</sub> OH	37.0	39.4
Monomethyl- <i>o</i> -toluidin	» »	» »	46.4	46.6
Monoäthylanilin . . .	1 Mol. Bromhydrat	1 Mol. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	51.3	52.85
» »	1 Mol. Jodhydrat .	» »	54.0	56.4
Monoäthyl- <i>o</i> -toluidin .	» »	» »	28.0	28.52
Dimethylanilin . . . .	» »	2 Mol. CH <sub>3</sub> OH	95	—
Diäthylanilin . . . . .	1 Mol. Bromhydrat	2 Mol. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	97—98	—
» »	1 Mol. Jodhydrat .	» »	99	—
Dimethyl- <i>o</i> -toluidin .	» »	2 Mol. CH <sub>3</sub> OH	94.4	—
» »	1 Mol. Bromhydrat	» »	92.44	—
Diäthyl- <i>o</i> -toluidin . . .	» »	2 Mol. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	90.53	—
» »	1 Mol. Jodhydrat .	» »	90.3	—
Dimethyl- <i>p</i> -toluidin . .	» »	2 Mol. CH <sub>3</sub> OH	91.65	—
» »	1 Mol. Bromhydrat	» »	95.4	—
Diäthyl- <i>p</i> -toluidin . .	» »	2 Mol. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	95.47	—
» »	1 Mol. Jodhydrat .	» »	93.37	—

Monoäthylanilin, Sdp. 202 — 204<sup>o</sup>. Acetverbindung<sup>1)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / COCH<sub>3</sub>, siedet bei 248 — 250<sup>o</sup>; Schmp. 54.5<sup>o</sup>; blieb lange flüssig, konnte aber durch ein winziges Kryställchen von Monomethylacetanilid zum Krystallisiren gebracht werden; es bildet, aus Wasser krystallisiert, prachtvolle, monokline Säulen oder Prismen. Die krystallographische Untersuchung dieser schönen Verbindung hatte Hr. Prof. Klein in Göttingen die Freundlichkeit zu übernehmen<sup>2)</sup>.

Diäthylanilin, Sdp. 211 — 211.5<sup>o</sup> bei 745.4 mm; Chloroplatinat gelbrothe Krystalle.

Monomethyl-*o*-toluidin, Sdp. 207<sup>o</sup> bei 755 mm; Acetverbindung, Sdp. 250 — 251<sup>o</sup>.

Dimethyl-*o*-toluidin, Sdp. 183<sup>o</sup>; Chloroplatinat flache, rothgelbe Nadeln.

<sup>1)</sup> Seither unbekannt.

<sup>2)</sup> Eine eingehende chemische Untersuchung dieser Verbindung habe ich Hrn. Dr. A. Weller zu unternehmen veranlasst.

Monoäthyl-*o*-toluidin, Sdp. 213 — 214°; Acetverbindung, Sdp. 254 — 256°.

Diäthyl-*o*-toluidin, Sdp. 208 — 209° bei 755 mm; Chloroplatinat grosse, rothgelbe, rhombische Tafeln.

Dimethyl-*p*-toluidin, Sdp. 208°; Chloroplatinat kleine, spitze Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Diäthyl-*p*-toluidin, Sdp. 227 — 228°.

Darmstadt, chem. Laborat. der techn. Hochschule, 3. Jan. 1883.

### 7. A. Weller: Nitroäthylanilin.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Zur Darstellung des Nitroäthylanilins ging ich vom Aethylacetanilid aus, dessen nähere Beschreibung in der vorhergehenden Mittheilung gegeben ist. Diese Verbindung wurde in die vierfache Menge kaltgehaltener Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 eingetragen, worin sie sich unter schwacher Erwärmung und ohne heftige Reaction auflöste. Das erhaltene Produkt wurde nach kurzer Zeit in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich, besonders rasch bei starkem Schütteln, Aethylacetnitrilanilid,  $C_6H_4(NO_2) \cdot N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{cases}$ , in kleinen weissen Blättchen ausschied. Das saure Filtrat wurde mit Soda übersättigt, wobei noch eine kleine Menge der Nitroverbindung erhalten wurde, verunreinigt durch braune, schmierige Substanzen. Das Aethylacetnitrilanilid ist in Wasser nur schwer löslich und kann durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. In Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Aetheralkohol und Benzol. Sie krystallisirt aus ersteren Lösungsmitteln in Blättchen oder auch in platten, kurzen, schief abgeschnittenen, anscheinend monosymmetrischen Säulen. Aus Benzol erhält man sehr schön ausgebildete, durchsichtige, glänzende, rautenförmige Tafeln, wahrscheinlich auch dem monosymmetrischen Systeme angehörig, welche an der Luft rasch verwittern und demnach Krystallbenzol zu enthalten scheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 117.5°. Erhitzt man diese in Wasser suspendirte Verbindung mit der nöthigen Menge reinen Aetzkalis einige Zeit zum Kochen, so erhält man eine unter Wasser geschmolzene, beim Erkalten in grossen Blättern erstarrende Krystallmasse, das Nitroäthylanilin,

