

Messungen der Dampfdrucke von Eis und Wasser, ferner von Essigsäure, Benzol und Campher im festen und flüssigen Aggregatzustande gegeben haben und hierbei zur völligen Bestätigung der theoretischen Ableitungen von James Thomson gelangt sind, nach welchem die Dampfdrucke der Substanzen im festen Zustande kleiner sind, als im flüssigen Zustande bei derselben Temperatur. Ferner theilen dieselben mir mit, dass ihre das Jod und Brom betreffenden Untersuchungen im nächsten Heft des Journal of the chemical Society erscheinen werden.

Auf Wunsch und im Einverständniss mit den HHrn. W. Ramsay und S. Joung erlaube ich mir solches zur Kenntniss der deutschen chemischen Gesellschaft zu bringen.

---

**406. W. Staedel und H. Bauer: Ueber Methylierung des *m*-Nitroanilins.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns, in Gemeinschaft mit H. Reinhardt<sup>1)</sup>, gezeigt, dass unter Anwendung der Bromhydrate aromatischer Amine, deren Methylierung bzw. Aethylirung bei erheblich niedrigerer Temperatur möglich ist, als bei Anwendung der Chlorhydrate. Nach dem damals beschriebenen Verfahren sind bereits zahlreiche Methylierungen aromatischer Amine im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden und werden die dabei erhaltenen Resultate seiner Zeit mitgetheilt werden. Im Nachstehenden beschränken wir uns auf einen Bericht über unsere Versuche mit *m*-Nitroanilin, den wir mit Rücksicht auf die jüngsten Veröffentlichungen von A. Groll<sup>2)</sup> und E. Nölting<sup>3)</sup>, sowie von E. Nölting und Th. Stricker<sup>4)</sup> nicht länger zurückhalten wollen, da wir bereits seit einem Jahre in dem Besitz der meisten mitzutheilenden Resultate sind. Wir con-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 29.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 198.

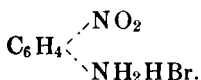
<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 545.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 546.

statiren, dass unsere Beobachtungen in vollkommenster Uebereinstimmung mit denjenigen der genannten Herren sich befinden.

Erhitzt man bromwasserstoffsäures *m*-Nitroanilin einige Stunden mit Methylalkohol, so entsteht leicht das Bromhydrat des *m*-Nitrodimethylanilins und das Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromid. Letzteres wird leicht in *m*-Nitrodimethylanilin übergeführt, wenn man es mit Silberoxyd und Wasser kocht und die entstandene Lösung eindampft. Dabei bilden sich als Nebenproducte geringe Mengen von Trimethylamin und *m*-Nitrophenol. Das freie Hydroxyd, die dem Bromid entsprechende Ammoniumbase, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, bildet mit Salzsäure ein schön krystallisirendes Chlorid, welches mit Platinchlorid ein schönes Doppelsalz liefert. Durch Reduction des *m*-Nitrodimethylanilins wurde das *m*-Amidodimethylanilin erhalten, welches eine gut krystallisirende, bei 87° schmelzende Acetverbindung giebt.

#### Bromwasserstoffsäures *m*-Nitroanilin,



Trägt man fein vertheiltes *m*-Nitroanilin (1 Mol.) in kalte 45procentige Bromwasserstoffsäure (etwas mehr als 1 Mol.) rasch ein, so löst es sich unter Erwärmen schnell auf; nach dem Erkalten ist die ganze Masse zu einem Brei schöner, glänzender, blättriger Krystalle des obigen Salzes erstarrt. Die Flüssigkeit saugt man von den Krystallen ab und trocknet die Krystalle auf Thontellern. Sie sind sofort analyserein.

0.342 g Substanz gaben 0.294 g Bromsilber.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{HBr}$	Gefunden
Br 36.98	36.84 pCt.

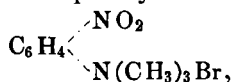
Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Seine wässrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen theilweise; es scheidet sich *m*-Nitroanilin als grünlich-gelber, krystallinischer Niederschlag ab.

#### Methylierung des *m*-Nitroanilins.

Die überaus grosse Dissociationsfähigkeit des bromwasserstoffsäuren *m*-Nitroanilins ist wohl die Ursache, dass sich die vollständige Methylierung desselben bereits beim Erhitzen mit überschüssigem Methylalkohol bei 100° vollzieht. Anwendung höherer Temperatur ist nicht allein nicht erforderlich, sondern geradezu schädlich. Wendet man zwei Moleküle Methylalkohol auf ein Molekül bromwasserstoffsäures *m*-Nitroanilin an, so bleibt allerdings stets etwas *m*-Nitroanilin unzersetzt, giebt man aber einen kleinen Ueberschuss, so gelingt es

leicht, alles *m*-Nitroanilin zu methyliren, freilich entsteht dann stets eine gewisse Menge des Ammoniumbromids. Handelt es sich auch um die Darstellung der tertiären Base, so verfährt man, nach unserer Erfahrung am besten so, dass man bromwasserstoffsäures *m*-Nitroanilin mit etwas mehr als drei Molekülen Methylalkohol etwa 8—10 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Dabei wird eine, im wesentlichen aus farblosen Krystallen bestehende Reaktionsmasse erhalten. Wir behandelten dieselbe mit heisser, verdünnter Bromwasserstoffsäure, liessen erkalten und trennten die Krystalle von der Flüssigkeit. Erstere waren reines Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromid, aus letzterer wurde mit Ammoniak reines *m*-Nitrodimethylanilin gefällt.

Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromid,



krystallisirt aus Wasser, in welchem es nicht leicht löslich ist, in schönen, wohlausgebildeten, vollkommen farblosen Säulen. Es lässt sich mit Wasser kochen, ohne Zersetzung zu erleiden.

0.671 g Substanz gaben mit Silbernitrat 0.478 g Bromsilber.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$	Gefunden
Br 30.65	30.40 pCt.

Frisch gefälltes Chlorsilber verwandelt das in heissem Wasser gelöste Bromid rasch und vollständig in das entsprechende Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumchlorid, welches aus der heissen Lösung beim Erkalten in schönen, dem Bromid sehr ähnlichen, farblosen, säulenförmigen Krystallen anschiesst.

I. 0.624 g Substanz gaben mit Silbernitrat 0.412 g Chlorsilber,  
 II. 0.691 g » » » » 0.452 g »

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	I.	II.
Cl	16.20	16.33	16.28 pCt.

Durch frisch gefälltes Silberoxyd, langsamer durch Bleioxyd und Wasser, werden das Ammoniumbromid und -chlorid zersetzt. Die entstehende, vom Brom- bzw. Chlorsilber oder -blei abfiltrirte Lösung ist stets etwas gelbroth gefärbt, sie riecht deutlich nach Trimethylamin und reagirt stark alkalisch.

Aus der Luft zieht sie rasch Kohlensäure an. Erwärmt man sie, so wird sie allmählich deutlich roth, und beim Kochen giebt sie Dämpfe von *m*-Nitrodimethylanilin aus. Um aus ihr das jedenfalls darin gelöste Ammoniumhydroxyd zu gewinnen, wurde sie zunächst wiederholt mit viel Aether durchgeschüttelt, in der Absicht, das darin

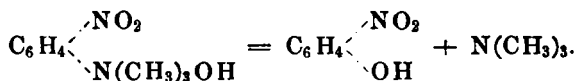
vorausgesetzte *m*-Nitrodimethylanilin, welches ohne Zweifel die gelbrothe Färbung der Lösung bedingte, zu entfernen. In der That war die mit Aether ausgeschüttelte Lösung nur noch wenig gefärbt. Sie wurde nun bei möglichst geringer Wärme eingedunstet, zuletzt über Aetzkali unter einer Glocke. Aber trotz der grössten Vorsicht gelang es nicht, ein fortschreitendes Dunklerwerden der Flüssigkeit zu vermeiden. Schliesslich erhielten wir einen mit Krystallen durchsetzten dunkelrothen Syrup. Die Krystalle wurden auf einem Thonteller von dem Syrup getrennt und erschienen dann theils schön roth, theils rein grün. Die grünen Krystalle lösten sich leicht in Wasser; ihre Menge war zu gering zur Untersuchung. Wir vermutheten anfänglich in ihnen das *m*-Nitrophenolsalz des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromids. Die rothen Krystalle waren reines *m*-Nitrodimethylanilin, der dunkelrothe Syrup endlich eine sehr concentrirte Lösung des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumcarbonats, durch darin aufgelöstes *m*-Nitrodimethylanilin roth gefärbt. Es muss noch hervorgehoben werden, dass die Lösung während des Eindunstens stets deutlich nach Trimethylamin roch. Wurde der zuletzt erhaltene rothe Syrup auf dem Wasserbade erwärmt, so vermehrte sich allem Anschein nach die Menge des darin enthaltenen *m*-Nitrodimethylanilins; es konnten wenigstens nachher neue Mengen dieses Körpers in Krystallen daraus erhalten werden.

Da die vorstehend beschriebenen Versuche mit dem vollkommen reinen Ammoniumbromid angestellt worden waren, so war durch sie bewiesen, dass sich das Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydroxyd beim Eindunsten seiner Lösung selbst bei niedriger Temperatur unter Bildung von *m*-Nitrodimethylanilin zersetzt. Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der diese Zersetzung vor sich geht, dürfte besonders hervorzuheben sein.

Die Darstellung des Ammoniumhydroxydes wurde nach diesen Erfahrungen aufgegeben. Um jedoch zu constatiren, ob auch das Carbonat der Ammoniumbase so unbeständig sei, wurde nunmehr eine Probe ganz reinen Ammoniumbromids mit der molekularen Menge von kohlensaurem Silber und Wasser digerirt. Die Erscheinungen, welche nun beobachtet wurden, waren im wesentlichen dieselben wie vorher, jedoch war der Geruch nach Trimethylamin nur äusserst schwach; sodann wurden die oben beschriebenen grünen Krystalle nicht erhalten. Es ergibt sich daraus, dass sich auch das kohlensaure Salz der Ammoniumbase in wässriger Lösung beim Erwärmen unter Bildung der tertiären Base zersetzt.

Wenn oben die Vermuthung erwähnt wurde, dass die erhaltenen grünen Krystalle ein *m*-Nitrophenolsalz sein könnten, so schien dieselbe in dem Nachweise, dass *m*-Nitrophenol unter den Producten der Zersetzung des Ammoniumbromids durch Silberoxyd und Wasser sich

findet, eine Stütze zu finden. Seine Entstehung neben Trimethylamin liess sich aus der folgenden Gleichung verstehen:



Um die Realisirung dieser Gleichung zu bestätigen, wurde die durch Zersetzung des Ammoniumbromids mit feuchtem Silberoxyd entstehende Lösung in einer Retorte weit eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure neutralisirt. Das Destillat wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, um *m*-Nitrodimethylanilin, welches, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, in reichlicher Menge darin vorhanden war, zu entfernen, und hierauf gleichfalls mit Salzsäure neutralisirt. Diese Lösung gab beim Eindampfen noch eine nicht geringe Menge von Krystallen des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumchlorids<sup>1)</sup>, aus deren Mutterlauge schliesslich ein Chloroplatinat dargestellt wurde. Die hierbei zuerst sich ausscheidenden Krystalle waren schön gelb und bildeten Blätter. Ihr Platingehalt entsprach vollkommen dem des Chloroplatinats des Ammoniumchlorids:



- I. 0.1195 g Substanz gaben 0.0305 g Platin,  
 II. 0.0970 g » » 0.0250 g »

	Berechnet	Gefunden	
	für $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_2 + \text{PtCl}_4$	I.	II.
Pt	25.28	25.43	25.78 pCt.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes schieden sich beim langsamen Verdunsten eine geringe Menge kleiner, aber unter der Lupe als wohlausgebildete Formen erkennbare, mit den orangeröthen Octaedern des Trimethylaminchloroplatinats übereinstimmende Krystalle aus. Ihr Platingehalt entsprach dem des letztgenannten Salzes.

0.0493 g Substanz gaben 0.0187 g Platin.

	Ber. für $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	36.98	37.93 pCt.

Noch muss erwähnt werden, dass eine kleine Menge der Flüssigkeit, aus welcher diese Krystalle erhalten wurden, auf Zusatz von Natronlauge starken Trimethylamingeruch zeigte. Nach diesen Beobachtungen enthielt also das wie oben beschrieben erhaltene Destillat *m*-Nitrodimethylanilin, Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydroxyd und Spuren von Trimethylamin.

<sup>1)</sup> Das Vorhandensein der Ammoniumbase, aus welcher dieses Chlorid entstanden, in dem Destillate ist auffällig. Wir können allerdings nicht für ausgeschlossen erklären, dass dasselbe beim Destilliren in der Retorte überspritzt sei, obgleich hierbei mit Vorsicht verfahren wurde.

Der oben erwähnte Destillationsrückstand musste *m*-Nitrophenol enthalten. Er wurde nach dem Neutralisiren mit Salzsäure mehrfach mit Aether geschüttelt. Die wässrige Lösung gab dann das neue Ammoniumchlorid, die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen einen gelblichen, bald krystallinisch erstarrenden, sehr geringen Rückstand. Derselbe wurde aus 10procentiger Salzsäure umkrystallisirt und gab dann Krystalle, welche denen des *m*-Nitrophenols täuschend ähnlich sehn. Da die Menge zur Analyse nicht ausreichte musste zur Identitätsbestimmung der Schmelzpunkt ausreichen. Derselbe lag, wie der des ächten *m*-Nitrophenols bei 97—98°.

Es ist somit erwiesen, dass sich Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydroxyd beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung allmählig hauptsächlich unter Bildung von *m*-Nitrodimethylanilin zersetzt, sowie dass kleine Mengen von *m*-Nitrophenol und Trimethylamin entweder hierbei oder wahrscheinlich während seiner Entstehung aus Bromid und feuchtem Silberoxyd gebildet werden.

Wenn man berücksichtigt, dass diese Umsetzung bei niederer Temperatur erfolgt, so ist die Umwandlung des Ammoniumhydroxyds in *m*-Nitrophenol und Trimethylamin um so bemerkenswerther, als durch mehrfach wiederholten Versuch constatirt ist, dass *m*-Nitrodimethylanilin das Kochen mit verdünnten Alkalien verträgt, ohne in ähnlichem Sinne zersetzt zu werden.

#### *m*-Nitrodimethylanilin

bildet sich, wie vorstehend gezeigt wurde, sehr leicht aus dem Hydroxyd der quaternären Base. Rasch und vollständig erreicht man diese Zersetzung durch kurzes Erhitzen der wässrigen Lösung des Hydroxyds auf 150°. Eine mit dieser Lösung zur Hälfte gefüllte Röhre zeigte sich nach 2stündigem Erhitzen auf 150° und Erkalten mit den prachtvollen, rothen Krystallen ganz reinen *m*-Nitrodimethylanilins erfüllt. Den Angaben des Hrn. A. Groll über diese Verbindung haben wir nur hinzuzufügen, dass dieselbe mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist und aus Benzol, besser aus Aether in prachtvollen, grossen, monoklinen Krystallen erhalten wird.

Die nachfolgende Krystallmessung wurde von Hrn. stud. chem. Anton Keller ausgeführt. Derselbe macht darüber folgende Angaben:

Krystallsystem: monoklin.

Neigung der Klinodiagonale 59° 9'.

$$a : \bar{b} : c = 0.9123 : 1 : 0.6758.$$

Formen	$\infty P$	$P$	$o P$
	A u. B ;	a ;	o
	b	b'	a'
	$\infty \bar{P}$ ;	$\infty \bar{P}$ ;	m P n

Krystalle lang säulenförmig nach A. Spaltbarkeit: unvollkommen.

$$A : A = 103^{\circ} 48'$$

$$A : a = 120^{\circ} 28'$$

$$a : a = 113^{\circ} 41' 30''$$

$$A : B = 76^{\circ} 12' \text{ (berechnet } 76^{\circ} 32')$$

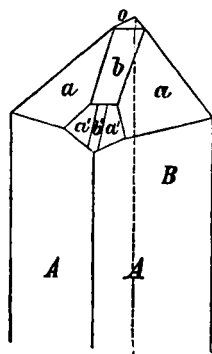
[Die Flächen waren höchst uneben, daher konnten keine genauen Winkel erhalten werden.]

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 59—60°.

Die Analyse ergab:

0.306 g Substanz 0.649 g Kohlensäure 0.172 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 57.83	57.84 pCt.
H 6.02	6.14 »



### *m*-Amidodimethylanilin.

*m*-Nitrodimethylanilin wird von Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Das entstehende Chlorostannat ist leicht löslich. Nach Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung erhält man ein salzsaures *m*-Amidodimethylanilin,



in schönen, prismatischen Krystallen. Die daraus abgeschiedene Base ist flüssig und erstarrt bei  $-20^{\circ}$  noch nicht. Ihren Siedepunkt fanden wir bei  $258^{\circ}$ . Das daraus mit Acetanhydrid gebildete Acet-*m*-amidodimethylanilin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ (\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ , krystallisiert aus verdünntem Weingeist in sehr schönen Nadeln vom Schmelzpt.  $87^{\circ}$ . Die Analyse des Chlorhydrates und der Acetverbindung ergaben:

I. 0.3435 g Chlorhydrat gaben mit Silbernitrat 0.472 g Chlorsilber.

II. 0.4800 g » » » » 0.648 g »

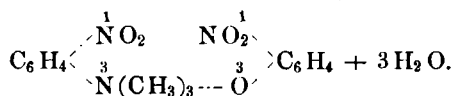
	Berechnet	Gefunden	
	für $C_8H_{12}N_2HCl$	I.	II.
Cl	33.65	33.60	33.40 pCt.

I. 0.1136 g Acetverbindung gaben 0.2833 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.

II. 0.1730 g Acetverbindung gaben 0.4287 g Kohlensäure und 0.1214 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_{14}N_2O$	I.	II.
Cl	67.41	68.02	67.57 pCt.
H	7.86	9.00	7.77 »

*m*-Nitrophenolsalz des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydroxyds.



Um die früher erwähnte Vermuthung zu bestätigen, dass die bei Zersetzung des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromids durch Silberoxyd und Eindampfen der Lösung in kleiner Menge entstandenen grünen Krystalle das oben genannte Salz seien, wurde aus dem Bromid in der Kälte mit Silberoxyd und Wasser die freie Ammoniumbase dargestellt und dieselbe sofort mit der äquivalenten Menge von *m*-Nitrophenol vermischt. Beim Stehen schieden sich grosse, schöne, orangerothe Tafeln des obigen Salzes aus, welche in Wasser ohne jede Zersetzung ziemlich leicht löslich waren und bei 62° schmolzen.

Ihre Analyse ergab:

- I. 0.1475 g Substanz gaben 0.2610 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.  
 II. 0.1450 g » » 0.2548 g » » 0.0940 g »  
 III. 0.3440 g » » 33.5 ccm Stickstoff bei 17° und 750 mm  
 VI. 0.4108 g » » 41.5 ccm » » 20° » 750 mm.

Berechnet		Gefunden			
für C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> + 3H <sub>2</sub> O		I.	II.	III.	IV.
C	48.25	47.93	47.83	—	— pCt.
H	6.19	7.00	7.20	—	— »
N	11.26	—	—	10.82	11.14 »

Es ist somit der Beweis geliefert, dass die erwähnten grünen Krystalle nicht das vermuthete Salz darstellen. Ihre Natur bleibt vorläufig noch in Frage.