

Vorhanden sind:		1.2	1.3	1.4
+(1)	-	dritter Substituent geht nach:		
NO <sub>2</sub>	Cl	3.5	6.2	3
NO <sub>2</sub>	Br	3.5	.6	3
NO <sub>2</sub>	J	3.5	6 (?)	3
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	5.3	4.6.2	3
NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	5.3	6.4.2	3
NO <sub>2</sub>	OH	5.3	4.2.6	3
SO <sub>2</sub> H	Br	5	6.4	3
SO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	5	4	3
SO <sub>2</sub> H	NH <sub>2</sub>	5	4.6	3
SO <sub>2</sub> H	OH	5	—	3
CO <sub>2</sub> H	Cl	5.3	4.6.2	3
CO <sub>2</sub> H	Br	5.3	4.6.2	3
CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	5.3	4.6.2	3
CO <sub>2</sub> H	NH <sub>2</sub>	5	2.4.6	3
CO <sub>2</sub> H	OH	5.3	4.2	3
CHO	Cl	5	4.6	3
CHO	OH	5.3	—	3
CN	CH <sub>3</sub>	5	6	3
CN	Br	5	—	3
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> X	CH <sub>3</sub>	5	4	3
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> X	Br	—	4	—

#### 41. D. Vorländer und Ernst Siebert<sup>1)</sup>: II. Bromierung und Nitrierung aromatischer quartärer Ammoniumsalse.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Tafel<sup>2)</sup> hat vergeblich versucht, das Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid in Bromsubstitutionsprodukte zu verwandeln. Bei einer Wiederholung dieser Versuche fanden wir das Bromid nach 4—5-stündigem Erhitzen mit der 10-fachen Menge Brom auf 100—160° unverändert<sup>3)</sup>. K. Fries<sup>4)</sup> gibt an, daß auch das Trimethyl-*p*-tolyl-ammoniumbromid sich nicht am aromatischen Kern bromieren

<sup>1)</sup> Ernst Siebert aus Kalbe a. S. ist als Leutnant und Bataillonsadjutant vor mehr als Jahresfrist gefallen. Am 3. August 1914 sind wir zusammen aus dem Laboratorium hinausgezogen ins Feld. Ich sende dem treuen Mitarbeiter und Assistenten, dem lebenswürdigen Kameraden, einen letzten herzlichen Abschiedsgruß. Vorländer.

<sup>2)</sup> B. 31, 1152 u. 1349 [1898]. Hantzsch, B. 28, 2762 [1895].

<sup>3)</sup> Dahlem, Diss., Halle 1905. <sup>4)</sup> A. 346, 217 [1906].

läßt. Bei der Einwirkung von Brom entstehen lediglich Addukte, Tribromid und Pentabromid, aber keine Bromsubstitutionsprodukte. Dagegen gelang es Tafel, das Phenyl-trimethyl-ammoniumnitrat am Phenyl zu nitrieren. Das gebildete Mononitro-Produkt wird als *m*-Nitrophenyl-trimethyl-ammoniumnitrat angesprochen<sup>1)</sup>, die Stellung der Nitrogruppe gilt nach Beilsteins Handbuch<sup>2)</sup> als unbekannt.

Die Ergebnisse unserer Versuche sind folgende:

Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid wird durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisen bei etwa 70° in ein Monobromsubstitutionsprodukt verwandelt. Dieses ergibt bei der Spaltung *m*-Brom-dimethylanilin und ist demnach 3-Bromphenyl-trimethyl-ammoniumbromid. Es entsteht in so reiner und einheitlicher Form, daß isomere Bromabkömmlinge, wenn sie auch nicht völlig ausgeschlossen sind, in größerer Menge kaum zugegen sein dürften.

Durch Bromierung des quartären Salzes mit Eisen bei 100—120° entsteht 3,4-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumbromid [ $N(CH_3)_3 = 1$ ].

Das bei der Nitrierung von Phenyl-trimethyl-ammoniumnitrat entstehende, völlig einheitliche Mononitroprodukt ist das *meta*-Nitroderivat, welches sich durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 140—160° kaum weiter nitrieren läßt.

Bei der Nitrierung gibt *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat 2,5-Mononitro-*o*-tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat [ $N(CH_3)_3 = 1$ ,  $CH_3 = 2$ ,  $NO_2 = 5$ ]. Das *m*-Tolylnitrat geht in 3,4-Mononitro-*m*-tolyl-ammoniumsalz [ $N(CH_3)_3 = 1$ ,  $CH_3 = 3$ ,  $NO_2 = 4$ ], das *p*-Tolylnitrat in 3,4-Mononitro-*p*-tolyl-ammoniumsalz [ $N(CH_3)_3 = 1$ ,  $NO_2 = 3$ ,  $CH_3 = 4$ ] über.

### I. Bromierung des Phenyl-trimethyl-ammoniumbromids.

Darstellung des Phenyl-trimethyl-ammoniumbromids.

Beim Erwärmen von 20 g *N*-Dimethyl-anilin mit 16 ccm Dimethylsulfat und 40 ccm Benzol während 2—3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler bildet sich Phenyl-trimethyl-ammoniummethylsulfat<sup>3)</sup> als schweres, fast farbloses Öl, das beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. 38 g nach dem Absaugen, Waschen mit Benzol und Trocknen auf Ton. Es ist hygroskopisch und schmilzt zwischen 71° und 92°.

<sup>1)</sup> W. Brendler, Diss., Würzburg 1898; Ztschr. Krystallogr. 33, 604; Höchster Farbwerke, D.R.-Pat. 87997; Friedländer, Handbuch IV, 68.

<sup>2)</sup> Erg.-Bd. II, 152.

<sup>3)</sup> Ullmann, A. 327, 111 [1903].

Zu der Lösung des Salzes (38 g) in 150 ccm etwa 20-proz. Bromwasserstoffsäure wird unter Kühlung mit Eis allmählich die für Tribromid berechnete Menge Brom unter Umschütteln hinzugegeben. Es bildet sich ein schweres, rotes Öl, das in der Kälte zu roten Krystallen erstarrt, die aus einem Gemisch von Tribromid und bromreicheren Bromiden bestehen und beim Stehen an der Luft in das dunkelgelbe Tribromid<sup>1)</sup> übergehen. Man gibt nun so oft kleine Mengen überschüssiges Brom hinzu, als das gebildete rote Öl nach kräftigem Schütteln in der Kälte noch erstarrt, filtriert jedesmal ab und breitet die Fällungen zwecks Abdunstung des Broms auf einem großen Uhrglas aus; erhalten 30—42 g Tribromid nach einmaligem Umkrystallisieren aus warmem Eisessig, Schmp. 112—117° unter Zersetzung (nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol). Beim Kochen des Phenyl-trimethyl-ammoniumtribromids mit Wasser, worin es schwer löslich ist, entweicht das addierte Brom, und beim Einengen der klaren, farblosen Lösung krystallisiert das Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid<sup>2)</sup> in farblosen Krystallen aus; Schmp. etwa 214° nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol und wasserfreiem Äther. Es ist in Wasser leicht löslich. Das Pikrat fällt aus der wäßrigen Lösung des Bromids mit Pikrinsäure aus und schmilzt bei etwa 115°.

#### Versuche zur Umlagerung des Phenyl-trimethyl-ammoniumtribromids.

Das Tribromid wird bei  $\frac{1}{2}$ -1-stündigem Erhitzen oberhalb des Schmp. 115—120° völlig zersetzt. Mäßigt man die Temperatur auf 100°, so kommt es allmählich während 3-stündigen Erhitzens zum Schmelzen, verliert einen Teil des Perbroms, wird aber nicht im Benzolkern bromiert; bei längerem Erhitzen auf 100° färbt es sich violett. Die Versuche wurden deshalb bei 93—95° mit reinem Tribromid fortgesetzt. Nach 6-stündigem Erhitzen ist das Tribromid geschmolzen ohne tiefgehende Zersetzung, hat aber einen Teil des Broms verloren. Gewichtskonstanz ließ sich nicht erzielen. Der erstarrende, gelbbraune Rückstand schmilzt nach dem Umkrystallisieren gegen 94° oder 105° (Nadeln aus Alkohol) und scheint nicht einheitlich zu sein; gef. 24—27% Per-Brom. Dieses Produkt enthielt keine im Kern bromierten Salze; denn es gab, nachdem es durch Kochen mit Wasser vom Per-Brom befreit war, ein völlig bromfreies Pikrat vom unveränderten Phenyl-trimethyl-ammonium.

#### 3-Bromphenyl-trimethyl-ammoniumbromid.

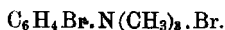
Läßt man Brom (3.5 ccm) zu einem Gemisch von Eisenpulver (2.5 g) und Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid (5 g) zufließen, so er-

<sup>1)</sup> Tafel und Brendler, B, 31, 1349 [1898].

<sup>2)</sup> Brendler, Diss., Würzburg 1898.

folgt unter geringer Bromwasserstoff-Entwicklung eine sehr heftige Reaktion, sodaß man das Rohr mit Eis-Kochsalz kühlen muß und erst nach Ablauf der Reaktion zuschmelzen kann. An Stelle des Bromids kann auch das Tribromid (10 g) mit Eisenpulver (5 g) und Brom (4.5 ccm) angewendet werden. Das Gemisch wird 24 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 70° erwärmt; beim Öffnen des Rohres entströmt Bromwasserstoff unter starkem Druck. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser kurze Zeit gekocht, bis kein Brom mehr entweicht. Aus dem vom Eisenschlamm getrennten, klaren, dunkelroten, 150 ccm fassenden Filtrat aus 10 g Tribromid scheiden sich in der Kälte 8 g 3-Brom-phenyl-ammoniumbromid in farblosen Krystallen ab. Beim Einengen der Mutterlauge auf 100 ccm lassen sich weitere 3 g Bromid gewinnen. (Ausbeute 40—47% der Theorie.) Aus der Mutterlauge kann nach Ausfällung des Eisens mit Ammoniak noch ein kleiner Teil des 3-Bromproduktes mit Kaliumjodid als Jodid abgeschieden werden. Ein großer Teil Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid bleibt unverändert in der Mutterlauge; es wurde als Tribromid ausgefällt. Isomere Bromsubstitutionsprodukte konnten neben dem 3-Bromprodukt nicht nachgewiesen werden.

Das neue 3-Bromid löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, aus dem es in weißen, derben Prismen krystallisiert. In absolutem Alkohol ist es schwer löslich, aus heißem, verdünntem Alkohol scheidet es sich beim Abkühlen in kurzen, tafelförmigen Prismen ab. Schmelz- und Zersetzungspunkt 236—238°; bei langsamem Erhitzen etwa 220°<sup>1)</sup>.



Ber. C 36.6, H 4.4, N 4.7; Br-Jon 27.1; Ges.-Br 54.2.

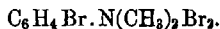
Gef. » 36.8, » 4.9, » 4.8; » 27.6; » 54.0.

» » 36.7, » 4.5, » 4.7; » 27.4; » 54.0, 54.2.

Bei Zusatz von Bromwasser zur wäßrigen Lösung des 3-Bromids scheidet sich ein Gemisch von Bromaddukten als dunkelrote Masse aus, die an der Luft Brom verliert und in ein rötlich-gelbes Krystallpulver übergeht. Dieses Addukt krystallisiert aus Eisessig in gut ausgebildeten, orangeroten, prismatischen Nadeln, Schmp. 93—95°, läßt sich jedoch im Exsiccator nicht zur Gewichtskonstanz bringen, da es dauernd Brom abdunstet und sich schließlich gelb färbt. (Gef. Per-Brom 34.0, 33.8%; ber. für Tribromid 35.1%). Das zurückbleibende gelbe Per-Bromid krystallisiert aus Alkohol in Nadeln,

<sup>1)</sup> Obgleich die Beobachtungen der Schmelzpunkte dieser Salze in den meisten Fällen höchst unsicher sind, können die Angaben doch zur Kennzeichnung dienen.

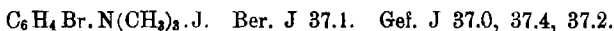
Schmp. unscharf 120—122°, und hat annähernd die Zusammensetzung eines Dibromids.



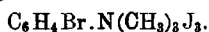
Ber. C 28.9, H 3.5, Per-Brom 22.9, Br-Ion + Per-Br 42.7; Ges.-Br 63.9.  
Gef. » 28.0, » 4.1, » 21.3, » 42.5; » 64.4.

### 3-Bromphenyl-trimethyl-ammoniumjodid

fällt bei Zusatz von Kaliumjodid-Lösung aus der wäßrigen Lösung des 3-Bromids aus. Es krystallisiert aus Wasser und verdünntem Alkohol in farblosen Prismen; Zersetzung und Schmp. etwa 202°<sup>1)</sup>.



Mit Jod-jodkalium-Lösung entsteht ein schwarzer krystallinischer Niederschlag des Trijodids, welches aus warmem Alkohol oder aus Eisessig in dunkelbraunen Blättchen krystallisiert. Schmp. etwa 110°.



Ber. Per-Jod 42.6, Per-Jod und Jod-Ion<sup>2)</sup> 63.9.  
Gef. » 42.2, 42.5, » » » 63.8—64.0.

### 3-Bromphenyl-trimethyl-ammonumpikrat.

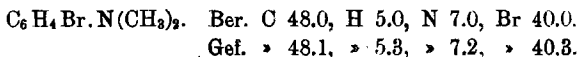
Niederschlag aus 1.3-Bromid und Pikrinsäurelösung, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben prismatischen Nadeln; Schmp. etwa 151°.



### 3-Brom-*N*-dimethylanilin.

Das durch Bromierung des quartären Bromids gewonnene 3-Bromphenyl-trimethyl-ammoniumjodid läßt sich durch Erhitzen im Vakuum in  $\text{CH}_3\text{J}$  und *m*-Brom-dimethylanilin spalten. 10 g Jodid lieferten bei 165° Außentemperatur und 13 mm Druck 5 g fast farbloses *m*-Brom-dimethylanilin, das bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 253—254° destilliert. Sdp. 125° bei 10 mm Druck. An der Luft bräunt es sich langsam. Bei Luftabschluß hält es sich lange Zeit, auch im Licht.

In einer Kältemischung von Kohlendioxyd-Äther erstarrt es zu einer strahligen Krystallmasse; Schmp. 9—10°.



<sup>1)</sup> Wurster und Scheibe, B. 12, 1819 [1879]. Schmp. 201°.

<sup>2)</sup> Abscheidung mit Silbernitrat-Lösung ergibt die Summe von Per-Jod und Jod-Ion; Umsetzung mit warmer, alkoholischer Jodkalium-Lösung und Titration mit Thiosulfat ergibt das Per-Jod. Über die Bestimmung des Gesamt-Broms und des am Benzolkern haftenden Halogens siehe die folgende Mitteilung.

Zum Vergleich dieses Brom-dimethylanilins mit dem von Wurster und Scheibe<sup>1)</sup> beschriebenen *m*-Brom-dimethylanilin haben wir *m*-Bromanilin (60 g) mit Dimethylsulfat (132 ccm in 2 Portionen) bei Gegenwart von Soda (72 g) und Wasser (600 ccm) methyliert<sup>2)</sup> durch 6-stündiges Erhitzen im Wasserbade. Durch Ausschüteln mit Äther und durch Destillieren des öligen Ätherrückstandes gewinnt man *m* Brom-dimethylanilin (23 g), durch Zusatz von Jodkalium zur wäßrigen Lösung *m*-Bromphenyl-trimethyl-ammoniumjodid (40 g); beide sind identisch mit den aus der Bromierung des quartären Salzes hervorgehenden Verbindungen.

Zur Identifizierung der Brom-dimethylaniline verschiedener Herkunft diene das Pikrat, das Verhalten gegen Brom (Bildung von 3.4-Dibrom-*N*-dimethylanilin,  $N(CH_3)_2 = 1$ , Schmp. 68—69°) und gegen salpetrige Säure (*m*-Brom-*p*-nitroso-*N*-dimethylanilin, Schmp. 116°). Das quartäre Ammoniumjodid (Schmp. 200—201°) wurde zum Vergleich ferner in das Bromid (Schmp. 236—238°) und in das Dibromid (Schmp. gegen 121°) verwandelt.

#### *m*-Brom-*N*-dimethylanilin-Pikrat

krystallisiert beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Amin und Pikrinsäure in sechseckigen Tafeln oder in Prismen aus; Schmp. 134—138° nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol.

$C_8H_{10}NBr, HO \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . Ber. C 39.2, H 3.0, N 13.1, Br 18.6.  
Gef. » 39.0, » 3.4, » 13.2, » 18.5.

#### *p*-Nitroso-*m*-brom-*N*-dimethylanilin, ( $N(CH_3)_2 = 1, Br = 3, NO = 4$ ).

Man läßt zu einer gekühlten Lösung von 10 g *m*-Brom-dimethylanilin in Salzsäure (120 ccm 12-proz. HCl) eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser tropfen. Das Hydrochlorid der Nitrosoverbindung scheidet sich bald in feinen, gelben Nadeln ab (10 g). Beim Schütteln des Hydrochlorids mit Natronlauge und Äther geht die grüne Nitrosoverbindung in die ätherische Lösung; braungrüne, glänzende Nadeln aus Benzol; Schmp. 116°.

$C_8H_8Br(NO) \cdot N(CH_3)_2$ . Ber. N 12.2. Gef. N 12.2, 12.3.

Die Nitrosoverbindung gibt keine Reaktion mit Phenol-Schwefelsäure; durch Reduktion mit Zinnchlorür entsteht ein öliges Paradiamin (Blaufärbung mit Eisenchlorid-Schwefelwasserstoff). Eine bei

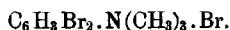
<sup>1)</sup> B. 12, 1818 [1879].

<sup>2)</sup> Vergl. Fries, A. 346, 190 [1906].

148° schmelzende Nitrosoverbindung, die von Wurster und Scheibe erwähnt wird, haben wir nicht erhalten.

3.4-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumbromid,  
( $N(CH_3)_3 = 1$ ).

Wenn bei der Darstellung des 3-Monobromphenyl-ammoniumsalzes die Bromierung oberhalb 80° ausgeführt wird, so entsteht neben dem Monobromsubstitutionsprodukt das 3.4-Dibrom-ammoniumsalz. Zu 20 g Phenyl-trimethyl-ammoniumtribromid und 10 g Eisen läßt man bei guter Kühlung des Rohres mit Eis-Kochsalz aus einer Bürette 13.6 ccm Brom fließen, wartet vor dem Zuschmelzen des Rohres die stürmische Reaktion ab und bromiert 13 Stunden bei 100—120°. Der Rohrinhalt wird kurze Zeit mit Wasser gekocht, das Eisen mit Ammoniak gefällt und der Eisenniederschlag mit Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen der eingeengten Filtrate erstarrt die Lösung zu einer voluminösen, weißen, käsigen Masse. Das Produkt läßt sich aus heißem Wasser oder Alkohol umkrystallisieren. Beim langsamen Abkühlen der Lösungen erscheinen zunächst kleine, weiße, aus feinsten Haaren zusammengesetzte Warzen, die sich schnell vermehren und zuletzt den ganzen Gefäßinhalt zur Erstarrung bringen. Schmp. etwa 180° unter Zersetzung; Ausbeute 50—55 % der Theorie.



Ber. C 28.9, H 3.2, N 3.7; Ges.-Br 64.2, Br-Ion 21.4.

Gef. » 28.7, » 3.6, » 3.5; » 63.8, 64.3, » 20.7.

3.4-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumtribromid

fällt aus beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Monobromids mit Brom. Es krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in goldgelben Blättchen; Schmp. 147—149° unter Zersetzung. Es ist beständiger als das Perbromid aus dem 3-Monobrom-ammoniumbromid. Beim Kochen mit Wasser verliert es das Per-Brom.

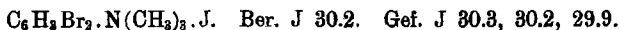


Ber Ges.-Br 74.9, Per-Br u. Br-Ion 44.9, Per-Br 29.9,

Gef. » 75.2, 75.5, » » » 44.5, 44.7, » 29.5, 29.4.

3.4-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumjodid

durch Ausfällen der wäßrigen Lösung des Bromids mit Jodkalium; lange, fast weiße, glänzende Nadeln aus Wasser-Alkohol; Schmp. etwa 185° unter Zersetzung.



Das Trijodid entsteht mit Jod-Jodkalium-Lösung als schwarzer Niederschlag; braune Blättchen aus Alkohol oder Eisessig; Schmp. 136—138°.

$C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J_3$ . Ber. Ges.-J 56.4, Per-Jod 37.6,  
Gef. » 56.2, 56.5, » 37.3, 37.5.

Beim Kochen mit Wasser geht es unter Abgabe des Per-Jods in Lösung.

3.4-Dibrom-*N*-dimethylanilin ( $N(CH_3)_2 = 1$ )  
aus 3.4-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumjodid.

Erhitzt man das Jodid im Vakuum, so verwandelt sich der größte Teil in einen violett-roten Farbstoff, und nur eine geringe Menge gelb gefärbten Öles destilliert über, das in der Vorlage erstarrt. Schmp. 68—69° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

Das 3.4-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumjodid wurde deshalb in wäßriger Lösung mit Silberoxyd in die Base übergeführt, und diese nach dem Eindampfen der stark alkalisch reagierenden Lösung im Vakuum erhitzt. Aus dem bald erstarrenden Destillat läßt sich mit Salzsäure (spez. Gewicht 1.1) das Dibrom-dimethylanilin herauslösen; der Rückstand, farblose Nadeln aus Alkohol (Schmp. 141—143°), konnte wegen der geringen Menge nicht untersucht werden. Das Amin krystallisiert aus Aceton in Nadeln oder sechsseitigen Tafeln; Schmp. 68—70°. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich (rot-violette Farbstoffe). Die essigsäure Lösung gibt mit einer Lösung von diazotierter Anthranilsäure keinen Azofarbstoff; besitzt aminische Eigenschaften.

$C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_3$ . Ber. C 34.4, H 3.2, N 5.0, Br 57.3.  
Gef. » 34.7, » 3.6, » 4.8, » 57.6, 57.5.

Dasselbe 3.4-Dibrom-dimethylanilin entsteht auch durch Bromierung des 3-Monobrom-dimethylanilins; seine Struktur folgt mit Sicherheit aus der Methylierung des bekannten 3.4-Dibrom-anilins (Schmp. 81°). Zur Identifizierung der auf drei verschiedenen Wegen dargestellten Dibrom-dimethylaniline dienten das Pikrat (Schmp. 142—146°), die Nitroverbindung (Einwirkung von salpetriger Säure), das Perbromid und die durch Methylierung gewonnenen quartären Salze, welche in ihren Eigenschaften mit den oben beschriebenen 3.4-Dibrom-ammoniumsalzen vollständig übereinstimmen.

3.4-Dibrom-*N*-dimethylanilin ( $N = 1$ )  
aus 3-Brom-*N*-dimethylanilin.

Man läßt zu einer Lösung von 30 g *m*-Brom-dimethylanilin in 150 ccm Eisessig eine Lösung von 7.5 ccm Brom in 50 ccm Eis-



essig zutropfen. Das Dibrom-dimethylanilin scheidet sich bald in weißen Krystallen ab. Der Rest fällt aus der Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser aus. Erhalten 32 g; aus Aceton weiße, sechseckige Tafeln oder tafelige Prismen; Schmp. 69–70°; löslich in Benzol, Äther, Alkohol, verdünnter Salzsäure u. a.

$C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2$ . Ber. C 34.4, H 3.2, N 5.0, Br 57.3,  
Gef. » 34.4, » 3.5, » 5.0, » 57.2, 57.5.

#### 3.4-Dibrom-*N*-dimethylanilin aus *m*-Brom-anilin.

Zur Darstellung des 3.4-Dibrom-anilins wurde *m*-Brom-anilin durch 3½-stündiges Erwärmen mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid im Wasserbade acetyliert, die Acetylverbindung in warmer Eisessiglösung mit einem Mol Brom im Lichte bromiert und das bei 128° schmelzende 3.4-Dibrom-acetanilid mit verdünnter Alkalilauge destilliert. Aus 18 g *m*-Brom-acetanilid erhält man 13 g mit Wasserdampf flüchtiges, bei 81° schmelzendes 3.4-Dibrom-anilin<sup>1)</sup>.

20 g 3.4-Dibrom-anilin werden mit 17 g wasserfreier Soda, 200 ccm Wasser und 18 ccm Methylsulfat 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann erhitzt man nach Zusatz von 18 ccm Methylsulfat und 17 g Soda nochmals 3 Stunden. Dem erkalteten Reaktionsgemisch entzieht man das 3.4-Dibrom-dimethylanilin mit Äther; erhalten 8 g. Aus Aceton krystallisiert, Schmp. 69–70°, durch Mischprobe identifiziert mit dem oben erhaltenen Dibrom-dimethylanilin.

$C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2$ . Ber. C 34.4, H 3.2, N 5.0.  
Gef. » 34.3, » 3.5, » 5.4.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung enthält das quartäre Salz.

Versetzt man die alkoholische Lösung desamins mit warmer alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich beim Erkalten das 3.4-Dibrom-*N*-dimethylanilin-Pikrat in flachen, gelben Nadeln ab. Schmp. 142–146°.

$C_6H_3Br_2.N(CH_3)_2.HO.C_6H_2(NO_2)_3$ . Ber. C 33.1, H 2.4, N 11.0, Br 31.5.  
Gef. » 33.0, » 2.6, » 11.3, » 31.8.

Beim Zutropfen von Brom zur Lösung des 3.4-Dibrom-dimethylanilins in Bromwasserstoff-Eisessig entsteht ein orangeroter Krystallbrei des Perbromids; aus Eisessig gelbe Krystalle, Schmp. 161–163° unter Zersetzung.

Auf Zusatz von Natriumnitrit-Lösung zur Lösung des 3.4-Dibrom-dimethylanilins in Salzsäure scheiden sich gelb bis rot gefärbte, halb feste Massen ab, die nach dem Aufstreichen auf Ton aus warmem Alkohol umkrystallisiert wurden.

<sup>1)</sup> Körner, B. 27, Ref. 402 [1894].

Zuerst krystallisieren goldgelbe Blättchen einer Nitroverbindung; Schmp. 131°; gibt keine Färbung mit Phenol-Schwefelsäure.

$C_6H_3Br_2(NO_2).N(CH_3)_2$ . Ber. N 8.6. Gef. N 8.7, 9.0.

Dann krystallisieren geringe Mengen einer bei 92—94° schmelzenden Verbindung in orangeroten Nadeln und schließlich eine dritte Verbindung, fast farblose, prismatische Krystalle aus Aceton; Schmp. 80—82°. Durch das Verhalten gegen salpetrige Säure unterscheidet sich 3.4-Dibrom-dimethylanilin von dem 3-Monobrom-dimethylanilin.

3.4-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumsalze  
aus 3.4-Dibrom-*N*-dimethylanilin ( $N = 1$ ).

Im Gegensatz zum 2.4-Dibrom-*N*-dimethylanilin<sup>1)</sup> addiert die isomere 3.4-Verbindung leicht Dimethylsulfat. Bei der oben beschriebenen Methylierung ist der größte Teil des 3.4-Dibrom-anilins in das quartäre Salz verwandelt worden. Man versetzt die mit Bromwasserstoffsäure übersättigte, kalte Lösung mit Brom in Eisessig und gewinnt leicht das aus Weingeist in goldgelben, rechteckigen Blättchen krystallisierende Tribromid; Schmp. etwa 146—148°.

$C_6H_3Br_3.N(CH_3)_3Br$ . Ber. Per-Br 29.9. Gef. Per-Br 29.5, 29.4.

Beim Kochen des Tribromids mit Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure entsteht das in haarfeinen, weißen Nadeln voluminös krystallisierende Bromid; Schmp. gegen 175° unter Zersetzung und Violett-färbung.

$C_6H_3Br_3.N(CH_3)_3.Br$ .

Ber. C 28.9, H 3.2, N 3.7, Br-Ion 21.4; Ges.-Br 64.2,

Gef. » 28.9, » 3.6, » 3.8, » 20.9; » 64.3, 63.9.

Das Jodid krystallisiert aus Wasser in farblosen, prismatischen Nadeln; Schmp. gegen 185° unter Zersetzung.

$C_6H_3Br_3.N(CH_3)_3.J$ . Ber. J 30.2. Gef. J 29.9, 30.0.

Trijodid, schokoladenbraune Blättchen; Schmp. etwa 137°.

$C_6H_3Br_3.N(CH_3)_3.J_3$ . Ber. Per-J 37.6. Gef. Per-J 37.3, 37.5.

Alle diese Salze sind identisch mit den durch Bromierung des Phenyl-trimethyl-ammoniumbromids bei 100—130° gewonnenen Verbindungen. Durch Bromierung des Bromids mit Eisen bei 130—160° entstehen neben dem beschriebenen Dibrom-substitutionsprodukt noch andere bromierte Abkömmlinge (Bromide, Schmp. gegen 185° und 222°; Perbromid, gelbe Blättchen aus Alkohol, Schmp. etwa 162°), welche wir nicht untersucht haben. Jod als Bromüberträger wirkte weniger günstig als Eisen.

<sup>1)</sup> Fries, A. 346, 191 [1906].

Zum Vergleich wurden die Isomeren und bisher unbekanntes 3.5- und 3.6-Dibrom-dimethylaniline dargestellt.

### 3.5-Dibrom-*N*-dimethylanilin ( $N = 1$ ).

Nach der Vorschrift von Holleman<sup>1)</sup> erhielten wir durch Bromierung von *p*-Nitro-anilin 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin, und daraus mit Äthylnitrit das symmetrische Dibrom-nitrobenzol und durch Reduktion des letzteren mit Zinnchlorür in HCl-Eisessig das 3.5-Dibrom-anilin<sup>2)</sup>, Schmp. 57°.

Zur Methylierung werden 14 g 3.5-Dibrom-anilin mit 150 ccm Wasser, 10.6 ccm Methylsulfat und 11 g Soda 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und nach Zusatz von 10.6 ccm Methylsulfat und 11 g Soda weiter 3–4 Stunden erhitzt. Das entstandene ölige Dibrom-dimethylanilin erstarrt beim Abkühlen; 5.5 g farblose Krystalle nach dem Abpressen auf Ton; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton; schwer löslich in Wasser. Aus Aceton krystallisiert es in großen, weißen Tafeln, die bisweilen pyramidenförmig über einander gelagert sind, und schmilzt bei 77–79°. Aus der warmen alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure das 3.5-Dibrom-dimethylanilin-Pikrat in gelben Prismen aus; Schmp. 151–153° unscharf.

$C_6H_2Br_2.N(CH_3)_2$ ,  $HO.C_6H_2(NO_2)_3$ . Ber. N 11.0. Gef. N 11.0, 11.2.

Ein unbeständiges, krystallisierendes Perbromid entsteht beim Zusatz von Brom zur Lösung des Dibrom-dimethylanilins in Eisessig-Bromwasserstoff; Schmp. etwa 143°.

Aus der vom Dibrom-dimethylanilin getrennten alkalischen Lösung von der Methylierung entsteht mit Brom-Bromwasserstoff eine Fällung des quartären 3.5-Dibromphenyl-trimethyl-ammonium-tribromids; gelbe Blättchen aus Alkohol oder Eisessig, Schmp. gegen 149° unter Zersetzung.

$C_6H_2Br_2.N(CH_3)_3Br_3$ .

Ber. Per-Br	29.9,	Per-Br u. Br-Ion	44.9,
Gef. »	29.6, 30.0,	» » »	44.0, 44.3.

### 3.6-Dibrom-*N*-dimethylanilin ( $N = 1$ )

entsteht bei der Methylierung des 3.6-(=2.5) Dibrom-anilins<sup>3)</sup> mittels Dimethylsulfats, wie oben beschrieben. Es scheidet sich als farbloses

<sup>1)</sup> C. 1906, II 771; Langer, B. 15, 1329 [1882]; Claus und Wallbaum, J. pr. [2] 56, 61.

<sup>2)</sup> Körner, J. 1875, 344.

<sup>3)</sup> Meyer und Stüber A. 165, 180 [1878].

Öl ab, das unter 10 mm Druck zwischen 134° und 137° überdestilliert; es erstarrt nicht in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung; in Kohlendioxyd-Äther krystallisiert es und schmilzt unterhalb —35°.

Das Pikrat bildet hellgelbe, tafelige Prismen; Schmp. gegen 149°.

$C_6H_3Br_2N(CH_3)_2, HO.C_6H_2(NO_2)_3$ . Ber. 11.0. Gef. N 10.7, 10.8.

Mit Salzsäure (spez. Gewicht 1.1) entsteht ein ziemlich schwer lösliches Hydrochlorid. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid in Gegenwart von Salzsäure bildet sich allmählich 3.6-Dibrom-*N*-nitroso-*N*-methylanilin; leicht löslich in Benzol, Äther u. a.; weiße, kleine Nadeln aus Aceton; Schmp. 86—87°, gibt die Liebermannsche Reaktion.

$C_6H_3Br_2.N(NO).CH_3$ . Ber. N 9.5. Gef. N 9.4, 9.4.

Aus der alkalischen Mutterlauge der Methylierung des 3.6-Dibromanilins ließ sich in der Kälte mit Brom das 3.6-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumtribromid ausfällen. Es krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Blättchen; Schmp. 135—136° unter Aufschäumen.

$C_6H_3Br_2.N(CH_3)_3.Br_3$ . Ber. Per-Br 29.9, Per-Br u. Br-Ion 44.9.  
Gef. » 29.1, 29.1, » » » 44.9.

## II. Nitrierung des Phenyl-trimethyl-ammoniumnitrats.

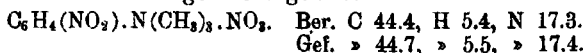
Zur Darstellung des Nitrats (prismatische Krystalle aus Alkohol-Äther, Schmp. 110—115°) wird das Bromid mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2—1.3) zwei- bis dreimal auf dem Wasserbade abgedampft. Hierbei findet keine Nitrierung statt, so daß man die früher übliche langwierige Umwandlung des Bromids in die Base mittels Silberoxyd usw. vermeiden kann. Beim Kochen des Nitrats mit der 7-fachen Menge konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) am Rückflußkühler findet allmählich Nitrierung statt, doch bleiben nach 5 stündigem Kochen von 5 g Nitrat 4 g unverändert.

Zur Darstellung des

### *m*-Nitrophenyl-trimethyl-ammoniumnitrats

werden 20 g Phenyl-trimethyl-ammoniumnitrat mit 60 ccm konzentrierter  $HNO_3$  (spez. Gew. 1.51) 8 Stdn. in einer verschlossenen Flasche auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Flasche zeigt sich wenig Druck. Die hellgelbe Lösung wird auf dem Wasserbad nahezu zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 50 ccm absolutem Alkohol aufgekocht. Ungelöst bleiben 7 g Nitroprodukt, und in der warm filtrierten alkoholischen Lösung befindet sich neben gelben Zersetzungsprodukten unverändertes Nitrat, welches wiedergewonnen werden kann.

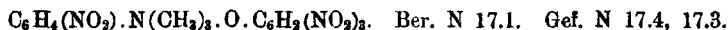
Aus den Mutterlaugen konnte weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Abbau des Nitrats ein isomeres oder höher nitrirtes Produkt gewonnen werden. Das Nitro-nitrat ist schwer löslich in warmem, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Aus heißem Wasser, in dem es sich mit gelber Farbe löst, krystallisiert es in goldgelben, gut abgebildeten, tafelligen Prismen. Bei etwa 220° beginnt es, sich zu zersetzen, und bei 240° tritt vollständige Zersetzung unter Aufschäumen ein. Die gelbe Farbe läßt sich durch Kochen mit Wasser und Tierkohle kaum entfernen. Leicht gelingt jedoch die Entfärbung der kochenden, wäßrigen Lösung durch einen Tropfen konzentrierte, rauchende Salpetersäure oder besser durch einige Tropfen Chlorwasser. Aus der so entfärbten wäßrigen Lösung krystallisiert das Nitro-nitrat in farblosen Prismen und schmilzt bei 220—240° unter Verkohlung und Gasentwicklung. Aus dem Filtrat der ersten Krystallisation der gefärbten oder der entfärbten Lösung wurde durch weiteres Eindampfen eine zweite Krystallisation in 6-seitigen, flachen Tafeln erhalten, die schwach gelb, bezw. farblos waren. Alle diese Krystallisationen sind identisch. Die Gelbfärbung der Krystalle beruht nur auf einer kleinen Verunreinigung, wie bereits Tafel und Brendler angegeben haben. Das reine Nitronitrat ist farblos und wird durch kalte Kalilauge nicht gefärbt.



Die Mutterlaugen von der Nitrierung und Krystallisation geben beim Aufarbeiten neben kleinen Mengen desselben *m*-Nitroproduktes hauptsächlich unverändertes Phenyl-ammoniumsalz und braune Zersetzungsprodukte.

#### *m*-Nitrophenyl-trimethyl-ammoniumpikrat

krystallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in gelben, tafelligen Prismen; Schmp. etwa 151—153°.



Mit Jodkalium fällt aus der wäßrigen Lösung des Nitrats das *m*-Nitrophenyl-trimethyl-ammoniumjodid aus. In heißem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich; in kaltem und warmem Alkohol schwer löslich; aus Wasser 6-seitige, bisweilen 4-seitige Tafeln. Zersetzungspunkt gegen 205°; Beginn der Zersetzung etwa 190°, liefert dabei *m*-Nitro-dimethylanilin und Jodmethyl.



Das

#### *m*-Nitrophenyl-trimethyl-ammoniumtrijodid,

das man durch Fällung der wäßrigen Lösung des Nitrats mit einer Lösung von Jod in Jodkalium erhält, krystallisiert aus Alkohol oder

Eisessig in dunkelbraunen, glänzenden Blättchen. Schmelz- und Zersetzungspunkt bei langsamer Steigerung der Temperatur zwischen 143° und 145°.

$C_6H_4(NO_2).N(CH_2)_3J_3$ . Ber. Per-J 45,2, Ges.-J 67,8.  
Gef. > 44,8, 45,1, » 67,5, 67,5.

Es gelingt nicht, das Mononitrophenyl-trimethyl-ammoniumnitrat mit salpetriger Säure oder Salpetersäure weiter zu nitrieren.

2 g Nitro-nitrat wurden mit 4 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,51) 4 Stdn. auf 140—160° im Rohr erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich fast kein Druck. Der Rohrinhalt ergab nach dem Abdampfen bis zum dicken Sirup, Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Fällen mit Äther 1,8 g unverändertes Mononitro-nitrat. Als dieses mit konzentrierter Salpetersäure auf 170—180° erhitzt wurde, trat nach einiger Zeit eine gewaltige Explosion ein, vermutlich infolge der Bildung von mehrfach nitriertem Dimethylanilin. Bei der Nitrierung eines aus den Mutterlängen der Methylierung abgeschiedenen Phenyl-trimethyl-ammoniumnitrats (10 g) wurde der Bombenofen in Stücke gerissen.

#### *m*-Nitro-*N*-dimethylanilin.

Die Angaben von Brendler<sup>1)</sup> über die Bildung von *m*-Nitro-dimethylanilin aus dem Nitro-ammoniumsalz und Alkalilauge sind vollkommen zutreffend. Beim Erhitzen des Jodids im Vakuum verläuft die Spaltung fast quantitativ; das orangerote Destillat erstarrt leicht und gibt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol *m*-Nitro-dimethylanilin. Schmp. 58—60°; identisch mit einem aus *m*-Nitrilanilin gewonnenen Präparat<sup>2)</sup>. Die Lösungen des roten *m*-Nitro-dimethylanilins in verdünnter Salzsäure sind fast farblos.

$C_6H_4(NO_2).N(CH_2)_3$ . Ber. C 57,8, H 6,0, N 16,9.  
Gef. » 57,8, 57,6, » 6,7, 6,6, » 16,7, 17,1.

Zum Vergleich haben wir salpetrige Säure auf *m*-Nitro-dimethylanilin einwirken lassen und dieses zu *m*-Amino-*N*-dimethylanilin<sup>3)</sup> reduziert. Das Amino-dimethylanilin gibt die Reaktionen des *m*-Phenylendiamins. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitro-dimethylanilin führt je nach der Konzentration der Salzsäure, in der das Nitrilanilin gelöst wird, bei Zusatz von Natriumnitritlösung zu verschiedenen Reaktionsprodukten. Aus verdünnter Salzsäure bildet sich mit verdünnter Natriumnitritlösung allmählich ein orangeroter Niederschlag, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Weingeist und Aceton mit Tierkohle in fast farblosen.

<sup>1)</sup> Dissert., Würzburg 1898; Groll, B. 19, 198 [1886].

<sup>2)</sup> Ullmann und Wenner, B. 33, 2476 [1900]; A. 327, 112 [1903].

<sup>3)</sup> Stadel und Bauer, B. 19, 1945 [1886].

schillernden Blättchen erscheint von der Zusammensetzung und Eigenschaft des *m*-Nitro-*N*-nitroso-*N*-methyl-anilins<sup>1)</sup>; gibt die Liebermannsche Reaktion; Schmp. 76°.

$C_6H_4(NO_2).N(CH_3).NO$ . Ber. C 46.4, H 3.9, N 23.2.  
Gef. » 46.3, 46.3, » 3.9, 4.0, » 23.1, 23.0.

Das Nitrosamin läßt sich auch mit Wasserdampf übertreiben und von den andern Reaktionsprodukten trennen.

Aus stärker salzsaurer (spez. Gew. 1.1—1.2) und konzentrierterer Lösung entsteht ein Niederschlag, aus welchem beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol zunächst lange, bräunlich gelbe Nadeln vom 3.4-Dinitro-*N*-dimethylanilin<sup>2)</sup>, Schmp. 174—175°, hervorgehen.

$C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$ . Ber. C 45.5, H 4.3, N 19.9.  
Gef. » 45.8, 45.9, » 4.8, 4.6, » 19.9.

Dann erscheint beim Abdunsten des alkoholischen Filtrats das Nitro-nitroso-methylanilin. Aus den salzsauren Mutterlaugen von der Nitrit-Einwirkung schieden sich nach tagelangem Stehen einige rote Krystalle aus; rote, flache Nadeln aus Alkohol; Schmp. unscharf, etwa 112°; geben keine Reaktion mit Phenol-Schwefelsäure; anscheinend identisch mit dem von van Romburgh<sup>3)</sup> beschriebenen 3.6-Dinitro-*N*-dimethylanilin, Schmp. 112°.

Die durch Nitrierung von Phenyl-trimethyl-ammoniumnitrat gewonnenen Nitro-ammoniumsalze gehören zu den von Städel und Bauer<sup>4)</sup> durch Methylierung von *m*-Nitranilin dargestellten quartären Salzen. Das *m*-Nitro-dimethyl-anilin konnten wir durch Einwirkung von Dimethylsulfat in Benzollösung leicht in die quartären Salze verwandeln und diese mit den durch Nitrierung des Phenyl-ammoniumnitrats erhaltenen quartären Salzen identifizieren. Der von Städel und Bauer beobachtete Zerfall der quartären Base in Trimethylamin und *m*-Nitro-phenol entspricht der Zersetzung der Benzosulfuryl-trimethyl-ammoniumbase in Trimethylamin und Benzol-sulfosäure<sup>5)</sup>. Im Gegensatz zu den tertiären Aminen reagieren die quartären Salze nicht mit salpetriger Säure weder an dem Wasserstoff des Benzolkerns, noch an der Ammonium-Seitenkette.

<sup>1)</sup> Nölting und Stricker, B. 19, 548 [1886]; Ullmann, A. 327, 112 [1903].

<sup>2)</sup> H. Kauffmann und Beißwenger, B. 37, 2615 [1904].

<sup>3)</sup> R. 6, 251 [1887].

<sup>4)</sup> B. 19, 1939 [1886]; Goldschmidt und Larsen, Ph. Ch. 71, 446 [1910]; Schliom, J. pr. [2] 65, 255 [1902].

<sup>5)</sup> Vorländer und Nolte, B. 46, 3212 [1913].

### III. Nitrierung des *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrats.

#### *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat.

100 g *N*-Dimethyl-*o*-toluidin werden nach Ullmann<sup>1)</sup> in 200 ccm Benzol gelöst und mit 75 ccm Methylsulfat 3—4 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Es bildet sich ein schweres, klares Öl, das bei kräftigem Reiben in der Kälte zu weißen Krystallen des Methylsulfats der quartären Base erstarrt. Die Lösung des mit Äther gewaschenen Salzes in 500 ccm Wasser wird mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Überschuß versetzt und unter Kühlung mit Eis portionenweise mit kleinen Mengen Brom oder besser Brom-Eisessig geschüttelt, bis die roten und gelben, öligen Niederschläge von Perbromiden in der Kälte nicht mehr erstarren. Nach dem Abfiltrieren verlieren die unbeständigen Perbromide beim Aufbewahren an der Luft Brom und gehen in ein einheitliches, goldgelb gefärbtes Tribromid über. Durch Abdampfen dieses Tribromids mit einem Gemisch von 125 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und 125 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhält man das *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat. Sobald eine Probe des Eindampfrückstandes beim Reiben erstarrt, wird er mit 100 ccm absolutem Alkohol erwärmt, kurze Zeit in Eis gestellt und nach kräftigem Reiben abfiltriert. Erhalten 32 g halogenfreies, quartäres Nitrat. Aus dem Filtrat werden mit Äther noch 25 g Salz gefällt, in dem Halogen nur in Spuren nachweisbar war. Beim Umkrystallisieren aus mit Eis gekühltem, absolutem Alkohol schieden sich einheitliche farblose, quadratische Blättchen ab. Das Nitrat schmilzt gegen 175°, löst sich leicht in Wasser, auch in absolutem Alkohol von Zimmertemperatur, schwer in absolutem Alkohol von 0°.

$C_7H_7.N(CH_3)_3.NO_3$ . Ber. N 13.2. Gef. N 13.3.

Die wäßrige Lösung des Nitrats gibt mit Pikrinsäurelösung eine anfangs ölige, dann krystallinische Fällung des *o*-Tolyl-trimethyl-ammonium-pikrats; gelbe Prismen oder Nadeln aus Wasser; Schmp. 112—114°; schmilzt unter kochendem Wasser;

$C_7H_7.N(CH_3)_3.O.C_6H_7(NO_2)_3$ . Ber. N 14.8. Gef. N 14.9,

mit salzsaurer Quecksilberchlorid-Lösung ein in Wasser schwer lösliches weißes Komplexsalz; prismatische Wachstumsformen aus heißem Wasser. Schmelzpunkt gegen 192° unter Zersetzung; mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure gezackte, gelbe Spieße aus heißem Wasser; Schmp. 189°.

#### 5-Nitro-*o*-tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat

( $N(CH_3)_3 = 1, CH_3 = 2, NO_2 = 5$ ).

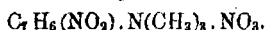
Die Tolyl-ammoniumsalze werden leichter nitriert als das Phenyl-ammoniumsalz. Schon bei wiederholtem Abdampfen mit konzentrier-

<sup>1)</sup> A. 327, 111 [1903]; H. Decker, B. 38, 1147 [1905].



ter Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) auf dem Wasserbad erhält man aus 10 g *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat 5.5 g Nitrotolyl-nitrat. Bei 4-stündigem Kochen von 10 g Tolylnitrat mit 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) unter Rückfluß — der Kühler mit Asbestpapier-Wasserglas-Wicklung im Kolben — ist die Wirkung fast vollständig. Man verdampft die Salpetersäure auf dem Salzbad oder Wasserbad und kocht den Rückstand mit etwa 250 ccm Weingeist am Rückflußkühler.

Aus der filtrierten, klaren Lösung krystallisieren bei 0° 7—8 g Nitrotolyl-nitrat in gelblich weißen, flachen Nadeln aus; die Mutterlauge gibt nach dem Einengen auf Zusatz von Äther weitere 2—3 g Nitrat; beginnende Zersetzung bei etwa 210°; Schmelzpunkt unter Aufschäumen 230—235°; löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Beim Eindampfen der letzten Mutterlauge entstehen harzige oder ölhaltige Krystallisationen, die jedoch nach dem Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol das gleiche Nitrotolyl-nitrat geben. Die Analysen verschiedener Fraktionen führen zur Zusammensetzung des Mononitrotolyl-trimethyl-ammoniumnitrats.



Ber. C. 46.7, H 5.8, N 16.3.

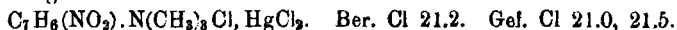
Gef. » 46.6, 46.3, 46.5, » 5.7, 5.7, 5.8, 16.7, 16.2, 16.4.

Auffallend ist das Verhalten des Salzes gegen Alkalien. Beim Übergießen mit 33-proz. Kalilauge entsteht eine blaugrüne, dann dunkelindigoblaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser rot bis violett, dann allmählich unter Ausscheidung braunroter oder grüner Flocken schmutzig-braun wird. Mit verdünnter Kalilauge geht das Salz mit gelber, dann roter und brauner Farbe in Lösung; dann scheiden sich grünlich-braune, amorphe Flocken aus.

Das Pikrat des Nitrotolyl-ammoniums krystallisiert aus heißem Wasser in langen, gelben Nadeln; Schmp. etwa 202°.



Mit Quecksilberchlorid-Salzsäure entsteht aus der Lösung des Nitrats ein schwer lösliches Komplexsalz; lange, glänzende, weiße Nadeln aus heißem Wasser; Schmelzpunkt gegen 226° unter Zersetzung; färbt sich an der Luft gelb-rötlich.



Mit Goldchlorid-Chlorwasserstoff gelbe, gezahnte Blättchen; Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt etwa 200°.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff gibt einen orangen bis hellbraunen, krystallinen Niederschlag, Nadeln und Prismen; färbt sich bei etwa 210° dunkler und schmilzt gegen 233° unter Zersetzung.

Nitrotolyl-trimethyl-ammoniumjodid, aus konzentrierter Lösung des Nitrats mit Jodkaliumlösung goldgelbe Nadeln oder tafel-

lige Prismen aus heißem Wasser; Schmelzpunkt etwa 195° unter Zersetzung, bei langsamem Erhitzen gegen 180°, zerfällt dabei glatt in Jodmethyl und 4-Nitro-*N*-dimethyl-*o*-toluidin.

$C_7H_6(NO_2).N(CH_3)_3J$ . Ber. J 39.4. Gef. J 39.5, 39.6, 39.1.

4-Nitro-*N*-dimethyl-*o*-toluidin  
( $CH_3 = 1$ ,  $N(CH_3)_2 = 2$ ,  $NO_2 = 4$ )

entsteht aus 2.5-Nitrotolyl-trimethyl-ammoniumjodid ( $NCH_3)_3 = 1$ ) beim Erhitzen im Vakuum. Bei 200° Badtemperatur und 180° Innentemperatur unter 13 mm Druck beginnt ein gelbrotes Öl überzudestillieren, das in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung nicht erstarrt. Dagegen erstarrt es nach zweimaliger Destillation im Vakuum (Sdp. 160°) unter 16 mm Druck in Kohlendioxyd-Äther-Mischung strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei 13.5—15°. Seine Eigenschaften stimmen mit dem von Gnehm und Blumer<sup>1)</sup> beschriebenen 2.4-Nitro-dimethyl-toluidin ( $CH_3 = 1$ ,  $N(CH_3)_2 = 2$ ) überein. Mit Jodmethyl läßt es sich nicht leicht in das quartäre Nitrotolylammoniumsalz zurückverwandeln. (Unterschied von *m*-Nitro-dimethylanilin.) Zur Identifizierung wurde es mit konzentrierter Salzsäure eingedampft, der Rückstand in warmem, absolutem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Das Hydrochlorid krystallisiert aus absolutem Alkohol in fast farblosen Prismen, beginnt bei 192° sich zu zersetzen und schmilzt bei 197° unter Gasentwicklung.

$C_7H_6(NO_2).N(CH_3)_2.HCl$ . Ber. Cl 16.4. Gef. Cl 16.6, 16.7, 16.7.

Natriumnitritlösung erzeugte in der salzsauren Lösung unseres 4-Nitro-*N*-dimethyl-*o*-toluidins allmählich eine schwach gelblichweiße Fällung von 4-Nitro-*N*-nitroso-*N*-monomethyl-*o*-toluidin<sup>2)</sup>); löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol; gibt die Liebermannsche Reaktion. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Aceton Schmp. bei 95—97°.

$C_7H_6(NO_2).N(CH_3).NO$ . Ber. N 21.5. Gef. N 21.3.

Durch Kochen des Nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure entsteht das bei 107—108° schmelzende orangerote 4-Nitro-*N*-monomethyl-*o*-toluidin, welches in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit sogleich eine Fällung des Nitrosamins (Schmp. 95°) gibt. Das Nitro-monomethyl-toluidin bildet sich auch in geringer Menge bei der Spaltung des quartären Jodids, beim Erhitzen des quartären Nitronitrats mit Wasser auf 150—200° neben harzigen Massen unter Abspaltung von Formaldehyd.

<sup>1)</sup> A. 304, 107 [1899].

<sup>2)</sup> Gnehm und Blumer, A. 304, 101 [1899].

Zersetzung des 5-Nitro-*o*-tolyl-trimethyl-ammonium-  
hydroxyds.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Jodids mit Silberoxyd, so gewinnt man die stark alkalisch reagierende Lösung der quartären Base, die im Vergleich mit der *m*-Nitrophenyl-ammoniumbase auffallend zersetzlich ist. Die Lösung der Base färbt sich bald gelb bis braun, dann rot; beim Eindampfen im Vakuum entweicht Trimethylamin, und ein schwarzroter, harziger Rückstand hinterbleibt, der Amine und Phenole enthält. Erhitzt man die Lösung der Base 2 Stunden im Rohr auf 150°, so gewinnt man durch Destillation mit Wasserdampf aus den Harzmassen neben Trimethylamin einige rote, prismatische Krystalle eines Amins (aus Alkohol, Schmp. 60°). Erhitzt man die Harzmassen mit Wasser auf 170—180°, so lassen sich wieder kleine Mengen des roten Amins abdestillieren (0.2 g aus 5 g Jodid). Etwas besser sind die Ausbeuten an rotem Amin, wenn man die Lösung der quartären Base in einem geräumigen Fraktionierkolben möglichst rasch im Vakuum zur Trockne bringt, den Rückstand in Alkohol löst und in einen kleinen Fraktionierkolben zur trocknen Destillation überführt. Beim Erhitzen im Vakuum (15—30 mm) im Luftbad auf 170—180° geht ein gelbrotes, in der Vorlage zu orangefarbenen Prismen erstarrendes Öl über; außerdem entweichen Gase, Trimethylamin, Formaldehyd und höher siedende Öle. 10 g Nitrat gaben auf dem Wege über das Jodid und die Base 2.2 g des bei 59—60° schmelzenden Amins, welches sich durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Abscheidung mit Ammoniak und durch Wasserdampf-Destillation reinigen ließ. Dieses Amin erwies sich als *m*-Nitro-*N*-dimethylanilin, das aus der Nitro-*o*-tolyl-ammoniumbase durch Zersetzung und Verlust des *o*-Methyls hervorgegangen ist.

$C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$ . Ber. C 57.8, H. 6.0, N 16.9.

Gef. » 57.8, 57.5, » 6.7, 6.6, » 17.0, 16.7, 17.3.

Die fast farblose Lösung des Amins in Salzsäure gab mit salpetriger Säure das 3,4-Dinitro-dimethylanilin (gelbbraune, haarartige Nadeln, Schmp. 175°), durch Reduktion entstehen das *m*-Diamin, und durch Erhitzen mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung das fast farblose *m*-Nitrophenyl-trimethyl-ammoniumjodid (Schmp. etwa 210°, gef. J 41.8), welches beim Erhitzen glatt in *m*-Nitro-dimethylanilin und Jodmethyl zerfällt. Das zur Darstellung der Ammoniumsalze angewandte Dimethyl-*o*-toluidin enthielt kein Dimethylanilin; dieses kann somit nicht die Bildung des Anilin-Abkömmlings verursacht haben. Ersichtlich ist, daß die quartären *o*-Tolylammoniumsalze im Vergleich mit den *meta*- und *para*-Verbindungen gewisse Sonderheiten haben.

#### IV. Nitrierung des *m*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrats.

Die Methylierung des *m*-Toluidins mit Dimethylsulfat und Soda-lösung verläuft anfangs sehr stürmisch und führt leicht zur wäßrigen Lösung des *m*-Tolyl-trimethyl-ammoniumsalzes, welches als Per-Bromid aus bromwasserstoffsaurer Lösung abgeschieden wurde. Das Per-Bromid gibt beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad das Nitrat. Wenn eine Probe des Rückstandes, in absolutem Alkohol gelöst, beim Reiben in der Kälte auf Zusatz von Äther weiße Krystalle abscheidet, wird das rohe Nitrat in absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte mit Äther gefällt. Das *m*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, schwerer in mit Eis-Kochsalz gekühltem Alkohol; farblose, prismatische Krystalle; Schmp. gegen 134°.



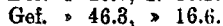
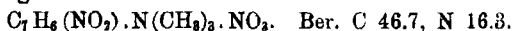
Das *m*-Tolyl-trimethyl-ammoniumpikrat ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; gelbe, kleine, radial angeordnete Nadeln; Schmp. etwa 108°.

Zur Nitrierung wurden 40 g *m*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) 1—2 Stdn. unter Rückfluß gekocht oder 2-mal mit je 80 ccm konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbad eingedampft bis zur beginnenden Krystallisation. Der Rückstand wird wiederholt mit 50—100 ccm absolutem Alkohol aufgekocht und auf 20° abgekühlt, um das Nitro-nitrat von unverändertem, löslichem Nitrat zu befreien. Die zurück bleibende, gereinigte, vollkommen weiße Krystallmasse wog trocken 18.5 g. Aus Weingeist krystallisiert

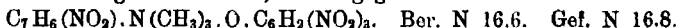
#### 3.4-Nitrotolyl-trimethyl-ammoniumnitrat,



in weißen, tafelförmigen Prismen, löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol; beginnende Zersetzung bei etwa 165°; Schmelzpunkt unter Aufschäumen bei etwa 195°; es gibt mit kalter Kalilauge keine Färbung.



Das Pikrat des Nitrotolyl-ammoniums ist in Wasser schwer löslich, krystallisiert in gelben Prismen, sintert gegen 200° und schmilzt bei etwa 205°.



#### 4-Nitro-*m*-tolyl-trimethyl-ammoniumjodid,

Fällung aus konzentrierter, wäßriger Lösung des Nitrats mit Jodkalium, gelbe Nadeln; Schmp. 165° unter Jodmethylabspaltung.



Mit Jod-Jodkaliumlösung fällt das Trijodid in schwarzbraunen Massen aus; violettbraune Nadeln<sub>n</sub> aus Weingeist, Schmp. etwa 140°.  $C_7H_5(NO_2).N(CH_3)_3J_3$ . Ber. Per-J 44.1. Gef. Per-J 44.4, 44.2, 43.9.

6-Nitro-*N*-dimethyl-*m*-toluidin,  
( $CH_3 = 1$ ,  $N(CH_3)_2 = 3$ ,  $NO_2 = 6$ ).

Beim Erhitzen des oben beschriebenen 4-Nitro-*m*-tolyl-trimethylammoniumjodids, ( $N(CH_3)_3 = 1$ ) beginnt bei 210° Innen-, 230—240° Badtemperatur unter 11 mm Druck ein rötlich-gelbes Öl zu destillieren, das in der Vorlage rasch zu schmutzig gelben Krystallen erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol erhält man das Nitro-dimethyl-*m*-toluidin in dunkelgelben, flachen, glitzernden, triklinen Nadeln; Schmp. 83—84°. Das gleiche Amin erhält man auch beim Erhitzen des quartären Nitro-nitrats über den Schmelzpunkt; nach Beendigung der Gasentwicklung kann man der erstarrten braunen Schmelze das Amin mit Äther entziehen; Schmp. 83° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

$C_7H_5(NO_2).N(CH_3)_2$ . Ber. N 15.6. Gef. N 15.6.

Wurster und Riedel<sup>1)</sup> haben durch Oxydation des *p*-Nitroso-*m*-dimethyltoluidins mit Permanganat ein Nitro-*m*-dimethyltoluidin gewonnen, das in Übereinstimmung mit unserem Nitrokörper bei 84° schmilzt. Die Stellung der Nitrogruppe haben wir auf folgendem Wege ermittelt:

Durch Nitrieren von *m*-Toluidin nach Noetting und Stoecklin<sup>2)</sup> oder besser durch Nitrieren von *m*-Acettoluid<sup>3)</sup>, Spaltung des Nitroacettoluids mit verdünnter Salzsäure (entsprechend Acetanilid) haben wir das bekannte 6-Nitro-*m*-toluidin ( $CH_3 = 1$ ,  $NH_2 = 3$ ,  $NO_2 = 6$ ) dargestellt, von den leichter flüchtigen Isomeren durch Wasserdampf befreit und aus kochendem Wasser umkrystallisiert (Schmp. 134—135°). Auch auf dem Wege der Nitrierung von reinem *m*-Kresol, Abscheidung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen 6-Nitro-kresols-3 usw. nach Staedel und Kolb<sup>4)</sup> gelangt man zum 6-Nitro-*m*-toluidin, in welchem mit Sicherheit die Nitrogruppe in *para*-Stellung zum  $NH_2$  und in *ortho*-Stellung zum  $CH_3$  steht.

2 g dieses Nitro-*m*-toluidins wurden mit 20 ccm Wasser, 3 g Soda und 2.5 ccm Dimethylsulfat 3—4 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das aufschwimmende Nitro-dimethyltoluidin erstarrt beim Erkalten und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol bei

<sup>1)</sup> B. 12, 1800 [1879].

<sup>2)</sup> B. 24, 564 [1891].

<sup>3)</sup> Beilstein und Kuhlberg, A. 158, 348 [1871].

<sup>4)</sup> A. 259, 214 [1890].

84°; etwas flüchtig mit Wasserdampf; dunkel gelbe Nadeln trikliner Form; sämtliche Nadeln haben schiefe Auslöschungsrichtung, in Winkeln annähernd übereinstimmend mit dem aus der Spaltung des Nitro-*m*-tolyltrimethylammonjodids erhaltenen Präparat. Auch die übrigen Eigenschaften, Misch-Schmelzpunkt und Krystallisations-Probe erweisen die Identität. Die Lösung in starker Salzsäure ist völlig farblos, in verdünnter Salzsäure sehr schwach gelblich; Natriumnitrit gibt mit der salzsauren Lösung anfangs keine Trübung oder Fällung, dann mit Nitritüberschuß allmählich Öltropfen und kleine Krystalle; konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach bräunlicher Färbung; Reduktion mit Zinnchlorür führt zu öligem *p*-Diamin (Bildung von blauvioletter Farbstoff mit Eisenchlorid-Schwefelwasserstoff).

In der Mutterlauge von der Methylierung befindet sich das quartäre Nitro-*m*-tolyl-trimethyl-ammoniumsalz, das als Tribromid mit Bromwasserstoff gefällt wurde (Schmp. roh gegen 123°, aus Alkohol nicht unzersetzt krystallisierbar). Nach Überführung des Tribromids mit kochendem Wasser in das Monobromid gibt Pikrinsäure das bei 204° (Sintern bei 200°) schmelzende Pikrat, gelbe Nadeln aus Alkohol; mit Jod-jodkalium das Trijodid, braune Nadeln aus Alkohol, Schmp. gegen 143°; aus letzterem mit schwelliger Säure und Wasser das Monojodid, gelbe Nadeln aus Wasser, Schmp. 164° unter Zersetzung. Alle diese Salze sind identisch mit den aus der Nitrierung des quartären Nitrats stammenden Verbindungen.

## V. Nitrierung des *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrats.

### *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat.

60 g *N*-Dimethyl-*p*-toluidin wurden durch 3-stündiges Erwärmen mit 125 ccm Benzol und 42 ccm Dimethylsulfat in quartäres Salz<sup>1)</sup> verwandelt. Dasselbe wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und in 500 ccm Wasser gelöst. Nach Zusatz von Bromwasserstoffsäure im Überschuß wurde durch Schütteln mit Eisessig-Bromlösung das *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumtribromid gewonnen. Aus Eisessig krystallisiert es in goldgelben Blättchen; Schmp. 113—115° nach vorhergehendem Sintern.

$C_7H_7 \cdot N(CH_3)_3 Br_3$ . Ber. Per-Br und Br-Ion 61,5, Per-Br 41,0.  
Gef. » » » 62,0, » » 41,9.

Durch Abdampfen mit etwa 50-proz. Salpetersäure auf dem Wasserbad läßt es sich in das *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat verwandeln, ohne bromiert oder nitriert zu werden. Der Ein-

<sup>1)</sup> Hübner, Tölle und Athenstädt, A. 224, 337 [1884]; Thomson, B. 10, 1586 [1877]; Ullmann, A. 327, 111 [1903].

dampfrückstand, ein dicker Sirup, wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit Äther gefällt; erhalten 29 g als erste Krystallisation. Das *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat scheidet sich aus absolut-alkoholisch-ätherischer Lösung in glänzenden weißen Blättchen ab; Schmp. etwa 125°, von 100° ab sintert es zusammen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zieht an der Luft langsam Wasser an.

$C_7H_7.N(CH_3)_3.NO_3$ . Ber. N 13.2. Gef. N 13.4, 13.3 (getr. im Exsiccator).

Das gleiche Nitrat gewinnt man aus dem quartären Jodid auf dem Wege über die quartäre Base beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure.

Das Pikrat aus wäßriger Lösung des Nitrats mit Pikrinsäurelösung krystallisiert in langen, gelben Nadeln. Schmp. 195—197°.

$C_7H_7.N(CH_2)_3.O.C_6H_2(NO_2)_3$ . Ber. N 14.8. Gef. N 14.8, 14.9.

### 3-Nitro-*p*-tolyl-trimethyl-ammoniumsalze.

( $N(CH_2)_3 = 1$ ,  $NO_2 = 3$ ,  $CH_3 = 4$ ).

10 g *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat werden auf dem Wasserbad zweimal mit je 30 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) abgedampft. Sobald sich aus dem Rückstand Krystalle abscheiden und der größte Teil der Salpetersäure vertrieben ist, wird die Masse mit 100 ccm absolutem Alkohol aufgeköcht. Nach dem Abkühlen auf 0° bleiben 10—11 g Nitro-nitrat ungelöst; schwer löslich in kaltem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser. Aus warmem Weingeist krystallisiert das Nitro-tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat in weißen, glänzenden Schuppen; Schmp. 205—220° unter Zersetzung und Abscheidung eines gelben Öles. Es gibt mit kalter Kalilauge keine Färbung.

$C_7H_6(NO_2).N(CH_2)_3.NO_3$ . Ber. C 46.7, H 5.8, N 16.8.

Gef. » 47.0, 46.9, » 6.0, 6.2, » 16.6, 16.3.

Aus den alkoholischen, eingeengten Mutterlaugen der Krystallisation kann man durch Zusatz von Äther noch kleine Mengen desselben Nitronitrats (0.5 g) abscheiden. Der dann bleibende Teil enthält unreines, unverändertes Tolyl-ammoniumnitrat, das beim Abdampfen mit Salpetersäure wieder Nitro-nitrat liefert.

Pikrat, aus wäßriger Lösung des Nitrats, lange, gelbe Nadeln; Schmp. etwa 203°.

$C_7H_6(NO_2).N(CH_2)_3.O.C_6H_2(NO_2)_3$ .

Ber. C 45.4, H 4.0, N 16.6.

Gef. » 45.0, 45.2, » 4.2, 4.6, » 16.7, 16.8.

Mit Brom-Bromwasserstoff fällt das Tribromid aus; lange, gelbe, prismatische Krystalle aus Weingeist; Schmp. gegen 152° unter Zersetzung; verliert langsam Brom beim Trocknen im Exsiccator.

$C_7H_6(NO_2).N(CH_3)_2Br_3$ . Ber. Ges.-Br 55.2, Per-Br 36.8.  
Gef. > 53.2, > 35.6, 35.8.

Jodid, aus der wäßrigen Lösung des Nitrats mit Jodkalium; schwach gelbliche, prismatische Krystalle; wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt gegen  $195^\circ$  unter Bildung eines gelblichen Öles (Nitro-dimethyltoluidin).

$C_7H_6(NO_2).N(CH_3)_2J$ . Ber. J 39.4. Gef. J 39.2, 39.3.

Trijodid, violett-braune Prismen aus Weingeist; Schmp. gegen  $126^\circ$ ; beständiger als das Tribromid.

$C_7H_6(NO_2).N(CH_3)_2J_3$ . Ber. Ges. J 66.2, Per-J 44.1.  
Gef. > > 66.2, 66.6, > 44.0, 44.3.

Chloroplatinat, orangegelbe, kleine Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt etwa  $207^\circ$  unter Zersetzung.

Quecksilberchlorid-Salz, lange, weiße, prismatische Nadeln aus Wasser; Schmp. gegen  $141^\circ$ .

2-Nitro-*N*-dimethyl-*p*-toluidin,  
( $CH_3 = 1, NO_2 = 2, N(CH_3)_2 = 4$ ).

Die Spaltung der quartären Nitro-Base (aus Jodid und Silberoxyd) verläuft unter tiefgehender Zersetzung (Trimethylamin, rote Harze). Das Nitro-*p*-tolyl-trimethyl-ammoniumjodid läßt sich dagegen im Vakuum glatt in Jodmethyl und Nitro-dimethyltoluidin spalten. Bei 12 mm Druck,  $159-161^\circ$  Innen- und  $190^\circ$  Badtemperatur destilliert ein rotes Öl über, das in der Vorlage zu gelbroten Krystallen erstarrt. Es löst sich in Äther, Benzol, Aceton, Alkohol und zeigt aminische Eigenschaften. Wasser löst es kaum, kalter Alkohol nur wenig. Aus heißem Weingeist schießt das 2-Nitro-*N*-dimethyl-*p*-toluidin in gelbroten, platten Nadeln an; Schmp.  $38^\circ$ .

$C_7H_6(NO_2).N(CH_3)_2$ . Ber. N 15.6. Gef. N 15.3, 15.4.

Alkoholische Pikrinsäurelösung fällt aus der alkoholischen Lösung des Nitro-*p*-dimethyltoluidins das in kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche, in gelben, tafelförmigen Prismen krystallisierende Pikrat. Schmp. gegen  $147^\circ$ .

$C_7H_6(NO_2).N(CH_3)_2, HO.C_6H_2(NO_2)_3$ . Ber. N 17.1. Gef. N 17.0, 17.0.

2-Nitro-*N*-nitroso-*N*-methyl-*p*-toluidin.

Zu der auf  $0^\circ$  abgekühlten Lösung von 4 g Nitro-dimethyl-*p*-toluidin in 50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.2) gibt man eine Lösung von 4 g  $NaNO_2$  in 20 ccm Wasser. Zunächst entsteht eine gelblich-weiße Trübung, die allmählich in gelb und gelbrot übergeht. An den Wänden des Gefäßes bildet sich eine rote Masse, die nach einigen Stunden zum Teil krystallinisch erstarrt. Beim Aufstreichen auf Ton verschwindet die rote, ölige Beimengung und gelbe Krystalle bleiben zurück. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Weingeist erhält



man die Nitroverbindung in fast farblosen Nadeln. Schmp. 57—59°; gibt die Liebermannsche Reaktion <sup>1)</sup>.

$C_7H_6(NO_2).N(NO).CH_3$ . Ber. N 21.5. Gef. N 21.4, 21.3.

#### Methylierung des 2-Nitro-*p*-toluidins

( $CH_3 = 1$ ,  $NO_2 = 2$ ,  $NH_2 = 4$ ).

Um die Struktur des Nitro-dimethyl-*p*-toluidins aus der Spaltung des quartären Nitro-jodids sicher zu stellen, haben wir 20 g Nitro-*p*-toluidin <sup>2)</sup> (Schmp. 78°) mit 200 ccm Wasser, 28 g Soda und 25 ccm Methylsulfat 3 Stdn. im Wasserbad erhitzt, dann nochmals 25 ccm Methylsulfat und 28 g Soda hinzugegeben und weitere 3 Stdn. erwärmt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird die alkalische Lösung filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterläßt beim Abdunsten ein braunrotes Öl, aus dem sich nach einiger Zeit 0.5 g ziegelrote Krystalle von Nitro-dimethyl-*p*-toluidin abscheiden. Aus Weingeist krystallisiert es in gelbroten, glänzenden, flachen Nadeln (Schmp. 38°). In seinen Eigenschaften <sup>3)</sup> (Mischprobe, Verhalten gegen salpetrige Säure usw.) stimmt es völlig mit dem oben erhaltenen Nitro-dimethyltoluidin aus dem quartären Jodid überein.

Aus der ausgeätherten, mit Bromwasserstoff übersättigten Methylierungslauge wurden durch Schütteln mit Brom 30 g Nitro-*p*-tolyl-trimethyl-ammoniumtribromid abgeschieden. Aus Weingeist krystallisiert es in langen, goldgelben Nadeln, die unter Zersetzung gegen 152° schmelzen. (Gef. Per-Br 35.7, Ges.-Br 53.2.)

Beim Kochen mit Wasser geht das Tribromid unter Abgabe des Per-Broms als Bromid in Lösung. Jodkalium fällt aus dieser Lösung das Nitro-*p*-tolyl-trimethyl-ammoniumjodid, Schmp. bei langsamer Temperatursteigerung ungefähr 187° unter Zersetzung. (Gef. J 39.0, 39.6, 39.2.)

Trijodid aus Weingeist violettbraune Nadeln; Schmp. 125—126° (Gef. Per-J 44.0, 44.2; Ges.-J 66.4, 66.5.)

Alle diese Salze sind identisch mit den bei der Nitrierung des quartären *p*-Tolyl-ammoniumnitrats gewonnenen Verbindungen [ $N(CH_3)_3 = 1$ ,  $NO_2 = 3$ ,  $CH_3 = 4$ ].

<sup>1)</sup> Pinnow, B. 28, 3039 [1895]. Schmp. 55°

<sup>2)</sup> Nölting u. Collin, B. 17, 263 [1884].

<sup>3)</sup> Höchster Farbw., D. R.-P. 69188. Frdl., III. 398; erhalten durch Nitrierung von Dimethyl-*p*-toluidin in stark schwefelsaurer Lösung; Schmp. 35°. Haibach, J. pr. [2] 65, 247 [1902].