

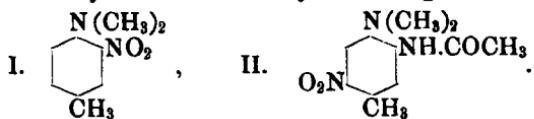
177. Joh. Pinnow: Ueber die Bildung aromatischer quaternärer Ammoniumverbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.]

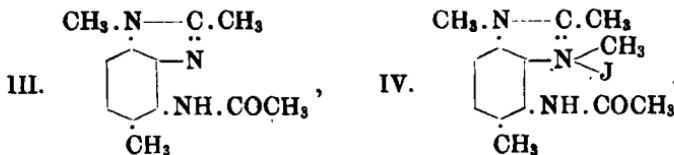
(Eingegangen am 9. April 1901.)

Das früher<sup>1)</sup> von mir beschriebene Verfahren zur Darstellung reiner tertiärer Aniline und tetraalkylierter Diamine beruht auf der Abspaltung von Halogenalkyl beim Erhitzen der Salze der quaternären Basen mit Ammoniak unter Druck und setzte die Gewinnung dieser voraus. Einigen Versuchen über die Bedingungen des Entstehens der Letzteren, soweit Bau des Moleküls, Temperatur, Form des angewandten Halogenalkyls (Halogenalkyl als solches oder Halogenwasserstoff und Alkohol) in Frage kommen, sowie über die etwaigen Reactionsphasen und die erreichbare Maximalausbeute sind die folgenden Zeilen gewidmet.

I. Inzwischen haben E. Fischer und Windaus<sup>2)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass analog der V. Meyer'schen Esterificirungsregel allgemein die Bildung von Ammoniumjodiden aus tertiärer Base und Jodmethyl ausbleibt, wenn beide Orthostellungen zur Dimethylamidogruppe besetzt sind, und haben diese Ansicht durch das Verhalten im Kerne methylirter und bromirter Aniline zu stützen gesucht. »Trifft dies wirklich zu, so würde man in der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen ein neues diagnostisches Hülfsmittel für die Stellung der Aminogruppe in aromatischen Basen besitzen.« Indessen bedarf diese Regel einer Einschränkung, da die Reaction bisweilen eintritt oder ausbleibt, wo man das Gegentheil erwarten müsste. Im Folgenden wird gezeigt, dass weder aus *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin (I) noch aus Nitroacetylaminodimethyltoluidin (II) sicher mit Jodmethyl das Ammoniumjodid sich gewinnen lässt.

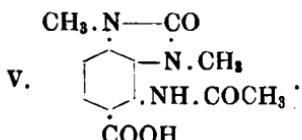


Andererseits nimmt *N*-*α*-2-Trimethyl-1-acetylaminobenzimidazol (III) Jodmethyl fast quantitativ auf und geht in ein Jodmethylat der Formel IV über.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1401 [1899]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 345, 1967 [1899].

Dass Jodmethyl nicht an das andere Stickstoffatom sich anlagert, welches bereits eine Methylgruppe trägt, folgt nach einem Analogieschluss aus früheren Versuchen über die Oxydation der Benzimidazol-halogenalkylate<sup>1)</sup>; ferner wird dieses Jodmethyлат durch Permanganat oxydiert zur *N*·*N*'-Dimethyl-1-acetylamidobenzimidazol-2-carbonsonsäure (V):



II. Die auffallend leichte Bildung der Ammoniumbromide aus *m*-Nitranilinen beim Erhitzen mit Bromwasserstoff und Methylalkohol ist nicht auf eine durch die Nitrogruppe gesteigerte Aufnahmefähigkeit des tertiären Anilins für Halogenalkyl zurückzuführen, da bei gleichzeitigem Erhitzen von Dimethyltoluidin und *o*-Nitrodimethyltoluidin ( $\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{N} = 1:2:4$ ) nur die erstgenannte Base überwiegend in Salz übergeht, die andere quantitativ zurückgewonnen wird. Ferner ist der Druck nach dem Erhitzen auf  $110^\circ$  beträchtlich in einem mit *o*-Nitrodimethyltoluidin, Bromwasserstoff und Methylalkohol beschickten Rohre, während in dem daneben eingelegten, welches Dimethyltoluidinbromhydrat und Methylalkohol enthält, kein Druck herrscht und dennoch eine geringe Menge Brommethylat sich gebildet hat. Deshalb dürfte in der ersten Reactionsphase das Bromhydrat hydrolysiert werden, dann die Bromwasserstoffsäure mit dem Methylalkohol reagiren und endlich das Brommethyl sich anlagern.

Das Nitrodimethyltoluidinbromhydrat wird bei niederer Temperatur weitergehend dissociert als das Dimethyltoluidinbromhydrat und liefert daher bei minder hoher Temperatur grössere Mengen der Ammoniumbase.

#### *m*-Nitrodimethyltoluidin und Jodmethyl.

Es wurden je 5 g eingeschmolzen, während die Base das Jodmethyl bedeckte, damit durch die Hitze kein Jod abgeschieden werden konnte. Die Versuchsdauer betrug in allen drei Fällen  $7\frac{1}{2}$  Stunden. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verdünnen mit Aether drei Mal mit Wasser ausgeschüttelt; die wässrigen Lösungen wurden nach Zugabe von wenig Ammoniak wieder mit Aether erschöpft.

Zu den ersten beiden Versuchen hatte rohes Nitrodimethyltoluidin gedient, welches mit Spuren  $\alpha$ -Dinitrotolylmethylnitrosamin verunreinigt zu sein pflegt; Versuch III wurde mit einem zwei Mal aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2181 [1899].

wenig Methylalkohol umkrystallisirtem Präparat unternommen, welches nach dem Zerkleinern 48 Stunden an der Luft gelegen hatte.

I. Temperatur 100°; Jod war nicht abgeschieden, der Rückstand der wässrigen Lösung betrug 0.028 g, entsprechend einer Ausbeute von 0.31 pCt. Jodmethylat, dessen Entstehen auf die Verunreinigung zurückzuführen ist, wie die Versuche II und III lehren.  $2\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen desselben mit Ammoniak auf 135—140° gab Spuren eines Oeles, welches dem Wasser durch Aether entzogen werden musste.

II. Temperatur 130—139°; es haben sich Spuren Jod ausgeschieden, ein Beweis, dass ein reducirbarer Dinitrokörper vorhanden war. Erhalten 0.05 g Jodmethylat (0.56 pCt.), das beim Ueberhitzen mit Ammoniak Tröpfchen eines oxydirbaren Oeles abschied.

III. Temperatur 98—102°. Die Jodmethylatlösung wurde nur auf 3 ccm eingeengt, damit einer (sehr unwahrscheinlichen) Zersetzung des Jodmethylates vorgebeugt wurde. Mit Ammoniak (2 ccm von 25 pCt.)  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf 140—145° erhitzt, gab die Lösung 0.0015 g Base, was 0.03 pCt. Ausbeute an Jodmethylat entsprechen würde. Die Jodmethylatbildung ist daher auf Spuren Dinitrotolylmethylnitrosamin zurückzuführen; Nitrodimethyltoluidin an sich addirt kein Jodmethyl.

***o-Nitro-m-acetylamidodimethyl-p-toluidin und Jodmethyl.***

*m*-Acetylamidodimethyl-*p*-toluidin (10 g) wird in concentrirter Schwefelsäure (60 ccm) mit Salpetersäure (4 ccm) von 1.4 spec. Gew., die mit 8 ccm Schwefelsäure versetzt ist, nnter 0° nitrirt; man giesst in 1 Liter Eiswasser und fällt fast ausschliesslich mit zerkleinerter Krystalsoda. Nach dem Coliren, Waschen mit Wasser, Pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether werden hochgelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 142.5—143° (uncorrigirt) erhalten, die sich sehr leicht in Chloroform, heissem Aceton und Essigester, ziemlich leicht in diesen kalten Solventien, heissen Alkoholen und Benzol, mässig in kalten Alkoholen und Benzol, schwer in heissem Aether, Ligroin und Wasser lösen.

0.1928 g Sbst.: 0.3917 g CO<sub>2</sub>, 0.1154 g H<sub>2</sub>O. — 0.1698 g Sbst.: 25.4 ccm N (13°, 745,4 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.70, H 6.33, N 17.72.

Gef. » 55.41, • 6.65, » 17.39.

Um die Base in Lösung zu bringen und dadurch die Reaction zu erleichtern, erhitze man 5.8 g Nitroacetylamidodimethyltoluidin mit 5 g Jodmethyl und 10 ccm Benzol  $7\frac{1}{2}$  Stdn. auf 95—105°. Die Masse war auch jetzt ziemlich leicht und völlig löslich in heissem Benzol; mit Ligroin wurde ein Körper vom Schmp. 142—143° (uncorrigirt) gefällt. Sowohl die Krystalle als der Rückstand der Benzol-Ligroin-Lösung wurden mit Wasser aufgekocht; nach dem Abkühlen auf 50° wurde filtrirt. Das Wasser hinterliess nur 0.035 g, wovon 0.025 g in Benzol sehr leicht eingingen. Nach den seitherigen Er-

fahrungen sind Jodmethylate der Benzolreihe in Wasser leicht, in Benzol unlöslich. In diesem Falle würden sich nur 0.01 g Jodmethylat gleich 0.1 pCt. gebildet haben, wobei zu beachten ist, dass nur ein undefinirbarer, schmieriger Rückstand von geringem Jodgehalte vorlag, dessen Auftreten zur Constitutionsbestimmung sich nicht verwerten liess.

Dass die Nitrogruppe nicht der Dimethylamidogruppe benachbart ist, folgt aus der Ueberführung des Körpers in *p*-Diacetyl diamidodimethyl-*p*-toluidin<sup>1</sup>), ( $\text{CH}_3:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3)_2 = 1:2:5:4$ ), rhombischen Tafeln vom Schmp. 234--235° (uncorrigirt), wenn man mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung reducirt, mit Acetanhydrid, dann mit Ammoniak behandelt, eindampft und den Rückstand aus Alkohol umkristallisiert.

*N*- $\alpha$ -2-Trimethyl-1-acetyl amidobenzimidazol  
und Jodmethyl.

Durch Kochen des  $\gamma$ -Diacetyl diamidomethyltoluidins mit Eisessig wurde das in der Ueberschrift gerannte Condensationsproduct erhalten<sup>2</sup>), für dessen Formel die Isonitrilreaction der verseiften Substanz entscheidend war. Diese selber analysenrein zu isoliren, ist mir auch später wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkoholen und Schwerlöslichkeit in anderen organischen Solventien nicht gelungen. Dagegen erhält man leicht ihr schwerlösliches Tartrat und Chlorhydrat.

Zur Darstellung des Amidotrimethylbenzimidazoltartrats wird die Rohbase der mit Kochsalz gesättigten Lösung durch Aceton entzogen — sie ist in wässrigem Aceton ziemlich leicht löslich —, der Rückstand der Acetonlösung mit concentrirter Weinsäurelösung angerieben und das Tartrat aus Wasser umkristallisiert: Es bildet zu Warzen vereinigte Nadelchen. Es erleidet während des Trocknens bei höherer Temperatur oberflächliche Oxydation und musste für die Analyse in vacuo bei 100° getrocknet werden. Andererseits verwittert es bereits im Exsiccator. Zwei an aufeinanderfolgenden Tagen ausgeführte Wasserbestimmungen gaben 6.39 und 6.12 pCt. Wasser, während  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 1\text{aq}$  5.13 und  $1\frac{1}{2}\text{aq}$  7.5 pCt. Wasser verlangen.

0.1925 g Sbst.: 0.3640 g  $\text{CO}_2$ , 0.1070 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2283 g Sbst.: 24.2 ccm N (12.6°, 766 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Ber. C 51.69, H 5.85, N 12.92.  
Gef. » 51.57, » 6.18, » 12.68.

Das Chlorhydrat scheidet sich in glänzenden, schräg abgeschnittenen Prismen und rhomboïden Tafeln aus, wenn 3.25 g Tri-

<sup>1</sup>) Diese Berichte 31, 2516 [1898].

<sup>2</sup>) Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 518 [1900].

methylacetylamidobenzimidazol mit 5.3 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 2 Stunden auf 140—150° erhitzt werden. Es wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und gepresst; es schmilzt noch nicht bei 270°.

0.3075 g Sbst.: 0.0218 g Gewichtsverlust.

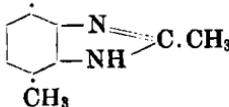
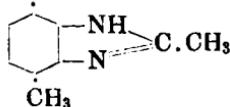
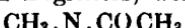
$C_{10}H_{13}N_3 \cdot 2HCl + 3aq.$  Ber.  $H_2O$  6.77. Gef.  $H_2O$  7.09.

0.2851 g Trockensubstanz: 0.3272 g  $AgCl$ .

$C_{10}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$ . Ber.  $HCl$  29.44. Gef.  $HCl$  29.19.

In geringer Menge (0.45 g Rohproduct aus 1 g Base) lässt sich durch Diazotiren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphtylamin ein Farbstoff erhalten, der aus Anilin in feinen, rothen, grünglänzenden Prismen kry stallisiert. Ob vornehmlich aus dem Diazochlorid ein Indazol entsteht, analog den Beobachtungen von O. N. Witt, Nöting und Grandmougin<sup>1)</sup>, müssen weitere Versuche lehren.

Für die vorgeschlagene Formel des Condensationsproductes spricht auch das Auftreten eines in Alkali löslichen, in Soda unlöslichen, isomeren Begleiters, wie ihn die folgenden Gebilde wiedergeben:



Ihre Löslichkeit in Alkali verdankt die Substanz wohl der Methylacetylamidogruppe, welcher man acidificirenden Charakter beilegen müsste, wie ihn die Nitrogruppe in manchen Benzimidazolen zeigt<sup>2)</sup>.

Isolirt wurde die Verbindung aus dem harzigen Rückstande der Alkohol-Aether-Mutterlaugen des Trimethylacetylamidobenzimidazols. Derselbe wurde in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, nach Zugabe von Kochsalz die Lösung filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und  $\alpha$ -1-Dimethyl-4-methylacetylamidobenzimidazol mit Soda gefällt, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und nach scharfem Pressen aus Wasser umkristallisiert: Feine Nadelchen, die nach dem bei 61° beginnenden Sintern bei 64—65° in ihrem Krystallwasser unvollständig schmelzen. In vacuo über Schwefelsäure unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 97° getrocknet, schmelzen sie wie das  $\gamma$ -Diacetyldiamidomethyl-*p*-toluidin bei 198—198.5° (uncorr.). Alkohol löst spielend, Aceton und Essigester heiß mässig, kalt schwer. Als der über Schwefelsäure in 24 Stunden eintretende Gewichtsverlust von 0.73 auf 0.41 pCt. gesunken war und die Substanz von Papier glatt abließ, enthielt sie 3 Moleküle Krystallwasser; sie verbrannte rückstandlos.

0.2184 g Sbst. verloren 0.0430 g.

$C_{12}H_{15}ON_3 + 3aq.$  Ber.  $H_2O$  19.93. Gef.  $H_2O$  19.69.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3636 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 901 [1899].

0.1637 g Trockensubstanz: 0.3942 g  $\text{CO}_2$ , 0.1048 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1765 g Trockensubstanz: 28.8 ccm N (18°, 750.5 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Ber. C 66.36, H 6.91, N 19.35.

Gef. » 65.76, » 7.11, » 19.09.

Wird  $\gamma$ -Diacetyldiamidomethyltoluidin oder Trimethylacetylaminobenzimidazol mit der gleichen Menge Jodmethyl und dem Doppelten an Methylalkohol 7 Stunden auf 100—105° erhitzt, so entsteht daselbe im Eingange skizzirte Jodmethylat. Dieses bildet sich auch aus Trimethylacetylaminobenzimidazol und Jodmethyl ohne Zugabe eines Verdünnungsmittels und konnte nach der Krystallisation aus Amylalkohol mit dem auf andere Weise erhaltenen durch Schmelzpunkt und Krystallform (Nadeln) identifizirt werden. Vortheilhafter ist es von unverändertem Condensationsproduct zu befreien, wenn man es mit Bleiacetat in Alkohol von 50—60 pCt. umsetzt, die Lösung auf einen kleinen Rest einengt und mit Ammoniak vermischt; nach 24 Stunden ist die Base abgeschieden, man filtrirt, fällt von Neuem mit Jodkalium und krystallisiert das regenerirte Jodmethylat aus Alkohol unter Zugabe von etwas Aceton in der Hitze um: Schmp. 232° (uncorr.). Dass das Jodmethylat eines Benzimidazols vorliegt, ergibt sich aus seiner Unfähigkeit, Jodmethyl beim Erhitzen mit Ammoniak auf 140° abzuspalten<sup>1)</sup>, und daraus, dass nicht Soda, aber Kali eine Pseudobase, nämlich ein Carbinol, fällt, welche langsam von Essigsäure, schnell von Salzsäure aufgenommen wird.

0.3007 g Sbst.: 0.0140 g Verlust bei 112°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_3\text{J} + \text{aq}$ . Ber. aq 4.77. Gef. aq 4.66.

0.1570 g Trockensubstanz: 0.2482 g  $\text{CO}_2$ , 0.0745 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2855 g Trockensubstanz: 0.1869 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_3\text{J}$ . Ber. C 43.45, H 5.01, J 35.38.

Gef. » 43.12, » 5.27, » 35.38.

#### *N.N'-Dimethyl-1-acetylaminobenzimidazol-2-carbonsäure.*

Bei Behandlung mit Bleiacetat unter Zugabe des gleichen Volumens Alkohol wird Jod durch den Essigsäurerest ersetzt. Aus dem Filtrat wird nach dem Beseitigen des überschüssigen Bleis der Alkohol verjagt und das Trimethylacetylaminobenzimidazolmethylacetat mit Permanganat oxydiert, anfangs bei 45—50°, später steigend bis 85°, sodass immer in 10 Minuten das eingetragene Permanganat (je 0.15 g) verbraucht wird. Die vom Braунstein abfiltrirte Lösung wird auf ein kleines Volumen eingeengt, zur Regenerirung etwa gespaltenen Acetyldeivates mit etwas Essigsäureanhydrid durchgeführt und mit Eisessig die neue Säure gefällt. Nach längerem Stehen wird abgesaugt, gewaschen, in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2185 Anm. [1899].

verdünntem Ammoniak die Säure aufgenommen, die Lösung von einem neutralen Oxydationsproducte, wohl dem *N,N*-2-Trimethyl-1-acetyl-*amidobenzimidazolon* (*Acetylaminodimethyltoluylenharnstoff*), das in seinen Löslichkeitsverhältnissen der Säure nahe steht, abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt fast ammoniakfreie Säure, die aus Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen Essigsäure, dann aus Eisessig, dem man nach dem Erkalten das gleiche Volumen Alkohol beimischt, umkristallisiert wird. Feine, fast weisse Prismen, welche bei 270° noch nicht schmelzen, sich leicht in heissem Eisessig, mässig in kaltem Eisessig und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, nicht in Aether lösen. Auf 4.4 g Jodmethylat wurden 11.4 g Permanganat verbraucht; die Ausbeute an Säure betrug nur 0.27 g. Durch Zugabe von Bleiacetat ein schwerlösliches Bleisalz zu fällen, das der oxydirenden Wirkung des Permanganats entzogen wäre, ist nicht zu empfehlen.

0.1753 g Sbst.: 0.3537 g CO<sub>2</sub>, 0.0844 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.75, H 4.94.

Gef. » 55.03, » 5.34.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer Reihe von Alkylierungen mitgetheilt, welche im Zusammenhange mit dem eben abgehandelten Thema unternommen wurden und ursprünglich auf eine Steigerung der Ausbeute an Ammoniumbase hinzielten.

No.	Erhitztes Gemenge	Temperatur und Versuchsdauer	Ausbeute, Bemerkungen und event. Weiterverarbeitung
1	5 g Dimethyl- <i>p</i> -toluidin, 3 ccm Methylalkohol, 4.6 ccm Bromwasserstoff v. 1.49 spec. Gew.	3½ Stunden auf 100—112°	kein Druck im Rohr; wieder erhalten 4.3 g Base; in Ammoniumbase übergeführt weniger als 14 pCt.
2	die gleiche Mischung	6 Stunden auf 100—109°	kein Druck im Rohr; wieder erhalten 4.45 g Base, umgewandelt unter 11 pCt. Durch 4¾-stündiges Erhitzen mit Ammoniak auf 127—130° wurden 0.2 g = 4 pCt. Dimethyltoluidin aus dem quaternären Salz erhalten
3	die gleiche Mischung	5½ Stunden auf 127—132°	starker Druck; zurück erhalten 1.95 g, umgewandelt 61 pCt. Quaternäres Salz 2½ Stunden mit NH <sub>3</sub> auf 133—137° erhitzt, gab 2.15 g Dimethyltoluidin
4	die gleiche Mischung	5½ Stunden auf 140—149°	zurück erhalten 1.6 g, umgewandelt 68 pCt. Quaternäres Salz 3¾ Stunden mit Ammoniak bei 140—147°: 3.2 g Dimethyltoluidin = 64 pCt.

No.	Erhitztes Gemenge	Temperatur und Versuchsdauer	Ausbeute, Bemerkungen und event. Weiterverarbeitung
5	12 g <i>p</i> -Toluidin-bromhydrat, 10 ccm Methylalkohol	3½ Stdn. bei 129—142° und 3¾ Std. bei 142—152°	2.95 g Dimethyltoluidin, gab mit Nitrit und Salzsäure kein Nitrosamin; tertiäre Base 34.3 pCt.; in quarternäres Salz übergeführt 65.7 pCt. Hieraus durch Erhitzen mit Ammoniak (2½ Std. auf 140—150°) 3.55 g und (2 Std. auf 130—145°) 1.05 g = 54 pCt. erhalten.
6	19.5 g <i>p</i> -Toluidin-chlorhydrat, 22 ccm Methylalkohol	6 Stdn. bei 175—186°, Temp. fällt in 1 Std. auf 160°, in 6½ Std. auf 106°	12 g Dimethyltoluidin = 65.6 pCt.; aus quaternärem Salz (3½ Stunden mit Ammoniak bei 140—142°) 5.05 g Dimethyltoluidin = 28 pCt.
7	4.3 g <i>o</i> -Nitrodimethyl- <i>p</i> -toluidin, 1.9 ccm Methylalkohol, 3 ccm Bromwasserstoff	3½ Stunden bei 100—112°	schwacher Druck; zurückerhalten 2.23 g Nitrodimethyltoluidin, umgewandelt 48.1 pCt.
8	10 g Nitrodimethyltoluidin, 4.5 ccm CH <sub>4</sub> O, 7 ccm H Br	5½ Stunden bei 127—132°	starker Druck; zurückerhalten 1.9 g, umgewandelt 81 pCt.
9	6 g Nitrodimethyltoluidin, 2.7 g CH <sub>4</sub> O, 4.2 ccm H Br	5 Stdn. bei 132—137°, in 3½ Std. fallend auf 116°	zurückerhalten 1.17 g, umgewandelt 80.5 pCt.
10	8.25 g Nitrodimethyltoluidin, 3.7 ccm CH <sub>4</sub> O, 5.8 ccm H Br	5½ Stunden bei 140—149°	zurückerhalten 2.75 g stark verschmierter Substanz. Umgewandelt 66.7 pCt.
11	15 g <i>p</i> -Toluidin-chlorhydrat, 15 ccm CH <sub>4</sub> O, 5 ccm Benzol	4½ Stunden bei 190—192°	erhalten 9.3 g = 66 pCt. Dimethyltoluidin.
12	5 g Dimethyltoluidin, 4.1 g Bromäthyl, 5 ccm Benzol	8½ Stunden bei 115—125°	1.82 g Dimethyltoluidin zurückerhalten; umgewandelt 63.6 pCt.
13	5 g <i>o</i> -Nitrodimethyltoluidin, 3.1 g Bromäthyl, 5 ccm Benzol	do.	4.8 g Nitrodimethyltoluidin zurückerhalten; das entstandene Salz wurde von Ammoniak in der Kälte zerlegt. Umgewandelt 0 pCt.
14	3.1 g <i>o</i> -Acetylaminodimethyl- <i>p</i> -toluidin, 1.8 g Bromäthyl, 5 ccm Benzol	do.	0.72 g Base zurückerhalten, umgewandelt 76.8 pCt.
15	4.6 g <i>m</i> -Acetylaminodimethyl- <i>p</i> -toluidin, 5 g Jodmethyl, 4 ccm Benzol	8½ Stunden auf 100°	Quaternäres Salz erhalten 2.5 g = 31.3 pCt.
16	10 g <i>m</i> -Acetylaminodimethyl- <i>p</i> -toluidin, 5.8 g Bromäthyl, 10 ccm Benzol	8½ Stunden bei 125—131°	zurückerhalten 7.85 g Base, umgewandelt 21.5 pCt.

## Isolirung einzelner quaternärer Salze.

*o*-Nitro-*p*-tolyltrimethylammoniumbromid wird gewonnen, indem man den Rohrinhalt (Versuch 7—10) mit Wasser verdünnt, mehrmals ausäthert, auf einen kleinen Rest einengt, mit absolutem Alkohol fällt und aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkristallisiert: Hellgelbe, schräg abgeschnittene, vielfach an einander gelagerte Prismen vom Schmp. 182° (uncorr.), die sich sehr leicht in Wasser, leicht in heissem, mässig in kaltem Alkohol lösen.

0.2953 g Sbst.: 0.2087 g AgBr.

$C_{10}H_{15}O_2N_2Br$ . Ber. Br 29.09. Gef. Br 29.35.

*o*-Acetyl amido-*p*-tolyl dimethyläthylammoniumbromid (Versuch 14) wird gewonnen, indem man den Rohrinhalt mit Wasser und Aether verdünnt, nach mehrmaligem Ausäthern die wässrige Lösung soweit als möglich einengt und wochenlang den Rückstand neben Schwefelsäure im Exsiccator stehen lässt. Die zum Theil erstarnte Masse wird unter Zerreiben mit Aceton wiederholt ausgekocht. In Wasser, selbst wässrigem Aceton und Alkohol ist die Masse zu leicht, in anderen Solventien zu schwer löslich, um eine Krystallisation zu ermöglichen. Schmp. 187.5—187.5° (uncorr.).

0.2282 g Sbst.: 0.1433 g AgBr.

$C_{13}H_{21}ON_2Br$ . Ber. Br 26.58. Gef. Br 26.72.

*m*-Acetyl amido-*p*-tolyltrimethylammoniumjodid (Versuch 15) findet sich nach dem Erkalten des Rohres in Krystallen abgelagert, die mit Aether ausgekocht und aus Alkohol-Aether (3:2) umkristallisiert werden: Rhombische, diamantglänzende Nadeln vom Schmp. 193.5° (uncorr.), die sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem, etwas schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether lösen.

0.2736 g Sbst.: 0.1909 g AgJ.

$C_{11}H_{19}ON_2J$ . Ber. J 38.02. Gef. J 37.71.

Die Salze aus Versuch 12 und 16 wurden nicht in analysenreinem Zustande erhalten; Dimethyläthyl-*p*-tolylammoniumbromid ist überaus hygroskopisch, seine eingeengte Lösung ist neben concentrirter Schwefelsäure nicht zur Trockne zu bringen, sofern man diese nicht des Öfteren erneuert; die Analyse ergab denn auch nur 33.81 statt 35.72 pCt. Brom. In wasserhaltigem Zustande auf 110—120° erhitzt, zersetzt sich die Substanz etwas. Unter Vergasung schmolz sie unscharf bei 200°. In Versuch 16 hat die hohe Arbeitstemperatur weitergreifeude Zersetzung veranlasst.

Nach den in der Tabelle mitgetheilten Zahlen ist die günstigste Temperatur für die Methylierung des *p*-Toluidinbromhydrates 140—150°

(Versuch 1—5), für *o*-Nitro-*p*-toluidin 127—132° (Versuch 7—10); in beiden Fällen genügen 5—6 Stunden. Eine Steigerung der Addition von Halogenalkyl, welches in reichlicherer Menge bei höherer Temperatur entstanden war, wird durch langsames Abkühlen nicht erzielt. Das lehrt Versuch 9 und die Uebereinstimmung der in Versuch 6 erhaltenen Ausbeute mit früher<sup>1)</sup> beobachteten Werthen. Wahrscheinlich wird der Ueberschuss an Halogenalkyl unter den gewählten Bedingungen erst bei Temperaturen verdichtet, also mit der tertiären Base in innige Berührung gebracht, bei welchen eine Addition nicht oder nur äusserst langsam erfolgt. Auch eine Beigabe von Benzol, welches die beiden Componenten lösen und unter Verschiebung des Gleichgewichtes der Reactionsmasse entziehen sollte, war wirkungslos (Versuch 11). Das quaternäre Salz löst sich im Wasser und stellt das ursprüngliche Gleichgewicht wieder her.

Die höhere Ausbeute an nitrirter Ammoniumbase als an Tolytrimethylammoniumbromid beruht auf der stärkeren Hydrolyse des *o*-Nitro(dimethyl)toluidinbromhydrats. Die Aufnahmefähigkeit für Halogenalkyl wird durch die Nitrogruppe vermindert, auch wenn diese der tertiären Gruppe nicht benachbart ist. Als Beweis dient die Unfähigkeit des *o*-Nitrodimethyltoluidins, Bromäthyl (Versuch 13), und des *o*-Nitro-*m*-acetylamidodimethyltoluidius, Jodmethyl aufzunehmen, im Gegensatze zum Verhalten der nicht nitirten Basen (Versuch 12 und 15).

Gegenwart von Wasser beeinträchtigt stark die Bildung des quaternären Salzes. Als 11.6 g *p*-Tolnidinbromhydrat mit 9.5 ccm Methylalkohol und 10 ccm Wasser 3 $\frac{1}{2}$  Stunden auf 129—142° und 3 $\frac{3}{4}$  Stunden auf 142—152° erhitzt waren, war kein Druck im Rohr isolirt wurden 6.9 g Rohbase (82.8 pCt.) aus der ich mit Nitrit und Salzsäure 2.69 g Tolylmethylnitrosamin (29 pCt.) und 3.9 g *m*-Nitro-dimethyltoluidin (entsprechend 35.1 pCt.) isolirte. Die Abspaltung mit Ammoniak gab nur 0.8 g (= 9.6 pCt.) Dimethyltoluidin aus dem quaternären Salz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1407 [1899].