von Chlorwasserstoff auf Trioxymethylen bei 180° der Chlormethylalkohol entstehe, ist demnach dahin umzuändern, dass unter den genannten Bedingungen neben Dichlormethyläther das Dichlortrioxymethylen,

sich bildet.

II. Einige Reactionen der Chlormethylalkyläther; von *F. M. Litterscheid* und *K. Thimme*.

Im Anschlusse an vorstehende Untersuchungen wurden theils zur weiteren Identificirung des bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Formaldehydlösungen gefundenen Mono- und Dichlormethyläthers mit den auf andere Weise hergestellten Präparaten, theils um das Verhalten dieser beiden Aether, wie ferner auch eines Homologen des Chlormethyläthers, nämlich des Chlormethyläthyläthers verschiedenartigen Basen gegenüber zu studiren, einige Reactionen ausgeführt.

I. Monochlormethyläther.

Zur Darstellung dieses Aethers wurde sowohl die zuerst von Henry¹⁾ angegebene Methode (Sättigung wässriger, methylalkoholhaltiger Formaldehydlösung mit HCl), als auch das von Litterscheid²⁾ in Fortsetzung seiner diesbezüglichen Untersuchungen im Jahre 1901 ausgearbeitete Verfahren herangezogen. Zur Zeit unserer Versuche mit verschiedenen Chlormethylalkyläthern veröffentlichte Wedekind³⁾ sein Darstellungsverfahren niederer Chlormethylalkyläther, welches sich ebenfalls wie das damals noch nicht veröffentlichte und Herrn Wedekind un-

¹⁾ Bull. Acad. Roy. de Belgique **25**, 439 (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, Ref. 933).

²⁾ Diese Annalen **330**, 108 ff.

³⁾ Chem.-Zeitung **87**, 1044 (1902).

Annalen der Chemie **334**. Bd.

bekannte Litterscheid'sche Verfahren auf die Verwendung von Trioxymethylen gründet, jedoch infolge einer anderen Versuchsanordnung auffallend niedere Ausbeuten giebt. Der Eine von uns hat dann in der Folge den dieser letzterwähnten Thatsache zu Grunde liegenden Ursachen aus wissenschaftlichem Interesse sein Augenmerk zugewandt⁴⁾. Indem der Eine von uns sich bemühte, diese Ursachen abzustellen, gelangte er schliesslich zu einer Versuchsanordnung, die sich von der ihm s. Zt. privatim bekannt gegebenen Litterscheid'schen nur unwesentlich unterschied, sich jedoch ihrer Entwicklung zufolge gewissermassen als eine Modification des Wedekind'schen Verfahrens darstellt. Herr Wedekind theilte nun unlängst brieflich mit, dass er zur Erzielung besserer Ausbeuten seit geraumer Zeit — ebenso wie der Eine von uns — bei der Darstellung grösserer Mengen der Chloräther das Trioxymethylen unter Umschütteln mit methylalkoholischer Salzsäure übergiesse und darauf unter kräftigem Rühren durch Einleiten eines HCl-Stromes vollständig in Lösung bringe. Darauf hebe er den Aether ab und rectificire ihn nach dem Trocknen über geglühtem Na_2SO_4 . Wir weisen, dem Wunsche des Herrn Wedekind gerne stattgebend, auf diese Mittheilung an dieser Stelle hin.

Chlormethyläther und Trimethylamin.

Der auf diese Weise gewonnene Chlormethyläther wurde zuerst zur Identificirung mit dem bei den früheren Versuchen über Chlorwasserstoffeinwirkung auf wässrige Formaldehydlösung erhaltenen Aether auf seinen Chlorgehalt geprüft.

0,6418 g gaben 1,1410 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	
Cl	44,06	43,96

Ein anderer Theil des Chlormethyläthers wurde wieder mit ätherischer Trimethylaminlösung in derselben Weise wie früher zusammengebracht und das erhaltene Additionsproduct

⁴⁾ Diese sind bereits früher loc. cit mitgetheilt.

nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Aether und Trocknen im Exsiccator ebenfalls auf seinen Chlorgehalt geprüft.

0,3458 g gaben 0,3560 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	
Cl	25,41	25,45

Das noch übrige Additionsproduct wurde nach dem Lösen in Wasser mit Platinchlorid versetzt. Nach längerem Stehen hatten sich bis zu 1 cm lange, rothe, prismatische Krystalle gebildet, deren Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit den Platinsalzen des früher erhaltenen Chlormethylätherderivates bei 228—229° gefunden wurde. Auch der Platingehalt entsprach den früher gefundenen Daten.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Pt	31,80	31,45	31,50

	Berechnet für	Gefunden
	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{PtCl}_4$	
Pt	31,65	31,58 (im Mittel)

Im Anschluss hieran wurde untersucht, ob etwa das Additionsproduct aus Chlormethyläther und Trimethylamin mit Pikrinsäure eine Verbindung eingehe, welche wegen ihrer etwaigen Schwerlöslichkeit sich besonders zu physiologischen Versuchen eignen möchte. Zu diesem Zwecke brachten wir molekulare Mengen von Natriumpikrat und dem Additionsproducte aus Trimethylamin und Chlormethyläther in wässriger Lösung zusammen. Aus letzterer krystallisirten nach einigem Stehen lange, dunkelgelbe, spiessige Nadeln vom Schmelzp. 198°. Dieselben waren ziemlich leicht in Wasser löslich, eigneten sich daher nicht zu physiologischen Versuchen.

0,2566 g gaben 38,3 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \end{array} $	
N	16,87	17,15

Chlormethyläther und Pyridin.

Das aus dem notorischen Chlormethyläther und Pyridin in ätherischer Lösung erhaltene Product konnte in der Form seines Quecksilbersalzes ebenfalls als directes Additionsproduct $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{ClCH}^2\text{O} \cdot \text{CH}_3$ gekennzeichnet werden. Dasselbe krystallisirte in compacten, viereckigen Tafeln vom Schmelzpt. 91° .

0,2473 g gaben 0,1327 HgS.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{ClCH}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{HgCl}_2$	
Hg	46,50	46,27

Hieran anschliessend wurde der von Hemmelmayr⁵⁾ mit Lösekann's „Chlormethylalkohol“ und Pyridin *ohne* Verdünnung ausgeführte Versuch nun auch mit dem reinen Chlormethyläther wiederholt, da anzunehmen war, dass Hemmelmayr in der bei 68° siedenden Fraction im Wesentlichen nur Chlormethyläther in Händen hatte. Das in äusserst heftiger Reaction, bei der der Inhalt des Kolbens theilweise hinausgeschleudert wurde, erhaltene Einwirkungsproduct des Pyridins gab mit Quecksilberchlorid ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes Salz vom Schmelzpt. 200° .

0,2544 g gaben 0,2092 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HgCl}_2$	
Cl	20,26	20,34

Aus einem anderen Theile des Reactionsproductes wurde ein Pikrat erhalten, welches in feinen, gelben Nadeln krystallisirte und den Schmelzpt. 162° zeigte.

0,2116 g gaben 33,7 ccm Stickgas bei $18,4^\circ$ und 747 mm Druck.

⁵⁾ Monatsh. f. Chem. **12**, 533.

Berechnet für		Gefunden
$C_5H_5N \cdot HO \cdot C_6H_3(NO_2)_3$		
N	18,18	18,03

Das aus dem Pyridin und Chlormethyläther ohne Verdünnung erhaltene Reactionsproduct enthielt also nur Pyridinchlorid, es war demnach bei der heftigen Reaction eine vollständige Zersetzung eingetreten, was auch von vornherein erwartet werden musste. Es ist daher anzunehmen, dass auch bei der von Hemmelmayr ausgeführten Reaction eine Zersetzung eintrat. Da die von ihm gefundenen Analysenwerthe zwischen den für die Salze eines Additionsproductes aus Chlormethyläther und Pyridin berechneten und den für die einfachen Pyridinsalze erforderlichen Werthen sich bewegen, ferner z. B. auch das Pyridinplatinchlorid und das Platinsalz des Chlormethylätheradditionsproductes ziemlich gleiche Löslichkeit zeigen, also nicht leicht von einander zu trennen sind, auch die variable Form des Pyridinplatinsalzes hierbei berücksichtigt werden muss, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass Hemmelmayr in dem Einwirkungsproducte des Pyridins auf den Lösekannschen „Chlormethylalkohol“ nur ein Gemisch aus dem Additionsproducte des Pyridins und des Chlormethyläthers mit unverändertem Pyridinchlorid in Händen gehabt hat. Dass Hemmelmayr in seinen von ihm analysirten Salzen Derivate des Chlormethylalkohols, $ClCH_2OH$, vor sich hatte, ist ganz ausgeschlossen, da nach den von Litterscheid und mir angestellten Versuchen über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Formaldehydlösungen in dem Lösekann'schen „Chlormethylalkohol“ dieser Körper überhaupt nicht in greifbarer Gestalt vorhanden ist. Ferner wird auf die früheren Ausführungen (Seite 4 der vorstehenden Abhandlung) hingewiesen.

Chlormethyläther und Chinolin.

Da durch eine Vorprobe festgestellt war, dass in ätherischer Lösung kein reines Additionsproduct erhalten werden konnte, wurden die beiden Flüssigkeiten in einer reichlichen Chloro-

formmenge gelöst zusammengebracht. Es trat lebhaftere Erwärmung ein, weshalb sofort von aussen gekühlt wurde. Jedoch war keine Abscheidung zu beobachten. Nach dreistündigem Stehen wurde ein Theil der Chloroformlösung mit Alkohol verdünnt und mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und erschien wieder in Form glänzender, rhombischer Tafeln vom Schmelzp. 232—234°.

0,2617 g gaben 0,0671 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_9H_7N \cdot ClCH_2OCH_3)_2PtCl_4$	
Pt	25,77	25,64

Eine andere Probe der Chloroformlösung mit Alkohol verdünnt gab mit Goldchlorid bei einigem Stehen goldgelbe, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 126—127°.

0,3894 g gaben 0,1462 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7N \cdot ClCH_2OCH_3 \cdot AuCl_3$	
Au	37,70	37,54

Chlormethyläther und Strychnin.

Strychnin wurde in Chloroformlösung mit Chloroform-Chlormethylätherlösung versetzt und vorsichtig Aether zugefügt, bis eine Abscheidung eintrat. Dieselbe wurde nach einiger Zeit abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und darin das Chlor bestimmt.

I. 0,2666 g verbrauchten 6 ccm $\frac{1}{10}$ n - $AgNO_3$ = 7,99 pC. Cl.

Eine andere Probe des Additionsproductes wurde in Chloroform unter Zusatz von absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig Aether darüber geschichtet. Nach einigem Stehen schieden sich blättrig-spiessige Krystalle ab, welche wiederum auf ihren Chlorgehalt untersucht wurden.

II. 0,3194 g verbrauchten 7,5 ccm $\frac{1}{10}$ n - $AgNO_3$.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot ClCH_2OCH_3$	I.	II.
Cl	8,55	7,99	8,35

Das Platinsalz wurde nach dem Umkrystallisiren in bräunlichen Krystallen von eigenartiger Form erhalten, die auf 250° erhitzt nicht schmolzen, sondern sich nur dunkelbraun färbten.

0,0674 g gaben 0,0115 g.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{21}H_{22}N_2O_2-ClCH_2OCH_3)_2PtCl_4$	
Pt 16,72	17,00

Das Goldsalz wurde aus alkoholischer Lösung erhalten, zuerst als flockiger Niederschlag, der bald in Nadeln vom Schmelzp. 193° überging.

0,0867 g gaben 0,0237 Au.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{21}H_{22}N_2O_2-ClCH_2OCH_3-AuCl_3$	
Au 27,47	27,33

Chlormethyläther und Narcotin.

Als weiteres tertiäres Alkaloïd wurde das Narcotin in Chloroformlösung mit Chlormethyläther in Reaction versetzt und die Lösung mit Aether überschichtet. Dabei schieden sich allmählich kleine, glänzende Blättchen ab, die bei 210° unter Zersetzung schmolzen.

I. 0,1544 g verbrauchten 2,90 ccm $\frac{1}{10}$ n - AgNO₃.

II. 0,1741 g „ 3,35 ccm $\frac{1}{10}$ n - AgNO₃.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{22}H_{23}NO_7-ClCH_2OCH_3$	I.	II.
Cl 7,18	6,66	6,82

Mit Goldchlorid entstand, während gleichzeitig ein starker Geruch nach Formaldehyd auftrat, ein Goldsalz, welches bei 140° sehr unscharf schmolz.

0,1305 g gaben 0,0342 Au.

Berechnet für	Gefunden
$C_{22}H_{23}NO_7-HCl-AuCl_3$	
Au 26,18	26,17

Der Eigenthümlichkeit des Narcotins entsprechend, leicht zersetzliche Salze zu bilden, war zwar ein directes Additions-

product entstanden, welches jedoch kein Golddoppelsalz lieferte, sondern nur Narcotingoldchlorid.

Chlormethyläther und Hexamethylentetramin.

Ebenso verhielt sich eine andere Base, das Hexamethylentetramin. Dasselbe wurde in absolut alkoholischer Lösung mit einer ätherischen Lösung molekularer Mengen Chlormethyläther zusammengebracht. Die eintretende Abscheidung wurde sofort abfiltrirt und mit absolutem Aether nachgewaschen.

0,4863 g verbrauchten 22,4 ccm $\frac{1}{10}$ n - AgNO_3 .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-ClCH}_2\text{OCH}_3$	
Cl	16,10	16,35

Die alkoholische Lösung dieses Additionsproductes gab mit Goldchlorid ein aus goldgelben Nadeln bestehendes Goldsalz vom Schmelzp. 192° .

0,1990 g gaben 0,0824 Au.

0,2681 g „ 0,3176 AgCl .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-HCl-AuCl}_3$	
Au	41,06	41,56
Cl	29,45	29,29

Es war also aus dem Additionsproducte nur das normale Hexamethylentetramingoldchlorid erhalten worden. Dasselbe scheint in der Literatur noch nicht bekannt zu sein. Moschatos und Tollens⁶⁾ erhielten aus Hexamethylentetramin und Goldchlorid ein Goldsalz von der Zusammensetzung

also das anormale, ohne HCl krystallisirende Salz.

Chlormethyläther und Cytisin.

Im Anschluss an die tertiären Basen wurden auch einige secundäre Basen mit Chlormethyläther in Reaction gebracht. Das Cytisin gab in Chloroformlösung mit dem Chlormethyläther

⁶⁾ Diese Annalen **272**, 277.

zusammengebracht auf Zusatz von Aether ein Einwirkungsproduct, das als solches nicht in reinem Zustande gefasst werden konnte, wohl aber auf Zusatz von Goldchlorid ein dem Additionsproducte entsprechendes Goldsalz lieferte. Dies krystallisirte in baumartig verzweigten Verwachsungen und schmolz unter Zersetzung bei 202°.

0,2471 g gaben 0,0840 Au.

0,1598 g „ 0,0543 Au.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{11}H_{14}N_2O \cdot ClCH_2OCH_3 \cdot AuCl_3$		I.	II.
Au	34,34	34,00	33,98

Chlormethyläther und Dimethylamin.

Als weitere secundäre Base wurde Dimethylamin in den Bereich der Untersuchungen hineingezogen. Wurde dasselbe in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit einer molekularen Menge Chlormethyläther in absolutem Aether zusammengebracht, so entstand sofort eine reichliche, krystallinische Ausscheidung, die jedoch nicht analysirt wurde, da sie an der Luft sofort zerfloss. Sie wurde daher sofort in Wasser gelöst und mit Platinchlorid resp. Goldchlorid versetzt. Das sich bildende Goldsalz krystallisirte nach einigem Stehen in Form feiner, spiessiger Blättchen, oft mit Querverwachsungen aus, die bei 86—88° schmolzen. Dasselbe stellte jedoch nicht das Goldsalz eines einfachen Additionsproductes, sondern das einer *quartären* Base dar, die aus einem Mol. Dimethylamin und zwei Mol. Chlormethyläther hervorgegangen war. Dasselbe hatte folgende Constitution:

0,1828 g gaben 0,0760 Au = 41,58 pC. Au.

0,1990 g „ 0,0829 Au = 41,66 pC. Au.

0,3284 g „ 0,1833 CO₂ und 0,0841 H₂O.

0,1751 g „ 4,4 ccm Stickgas bei 19,2° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_2 \\ \searrow (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \end{array} \right] \text{AuCl}_3$	
Au	41,67	41,62 (im Mittel)
C	15,22	15,22
H	3,38	2,85
N	2,95	2,80

Das diesem Goldsalz entsprechende Platinsalz konnte nicht aus dem directen Additionsproducte auf Zusatz von Platinchlorid erhalten werden, sondern nur aus dem Goldsalz. Auf diese Weise wurde das Platinsalz der quartären Base als ein leicht lösliches, rhombisch-tafeliges Salz vom Schmelzp. 197° erhalten, welches sich in Natronlauge ohne Entwicklung von Dimethylamin leicht auflöste.

0,1739 g gaben 0,0492 Pt.

0,1450 g „ 0,1142 CO₂ und 0,0604 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_2 \\ \searrow (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$	
Pt	28,83	28,30
C	21,31	21,48
H	4,73	4,66

Versetzte man die wässrige Lösung des directen Additionsproductes aus Dimethylamin und Chlormethyläther mit Platinchlorid, so krystallisirte nach einiger Zeit meist ein aus compacten Rosetten bestehendes Platinsalz vom Schmelzp. 212° bis 214° zuerst aus, später kamen mehr nadelige Producte heraus, die in ihrer Zusammensetzung stets variirten und immer wieder andere Analysenwerthe lieferten. Je leichter löslich die Salze waren, einen desto niedrigeren Platingehalt wiesen dieselben auf. Das am schwersten lösliche Salz, welches in compacten Rosetten und in grösster Menge erhalten wurde, besass auch den höchsten Platingehalt. Alle diese Platinsalze lösten sich in Natronlauge unter Entwicklung grosser Mengen von Dimethylamin leicht auf. Wurden die Platinsalze mit Kalium-

chlorid eingedampft und der aus dem Rückstande erhaltene alkoholische Auszug mit Goldchlorid versetzt, so krystallisirten zuerst die charakteristischen Blättchen vom Schmelzpt. 88°, das Goldsalz der quartären Base.

0,1855 g gaben 0,0777 Au.

Berechnet für		Gefunden
$\left[\text{N} \begin{array}{l} \text{---} (\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2 \\ \text{---} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \text{Cl} \end{array} \right] \text{AuCl}_3$		
Au	41,67	41,89

Aus der Mutterlauge kamen aber stets noch beträchtliche Mengen von Dimethylamingoldchlorid heraus in goldgelben, glänzenden, büscheligen, compacten Nadeln oder in viereckigen Tafeln vom Schmelzpt. 188—190°.

I. 0,1518 g gaben 0,0812 Au.

II. 0,1921 g „ 0,0981 Au.

Berechnet für		Gefunden	
N(CH ₃) ₂ H·HCl·AuCl ₃		I.	II.
Au	51,14	51,16	51,07

Daraus geht hervor, dass die zuletzt genannten Platinsalze aus einem Doppelsalz der quartären Base mit verschiedenen Mengen Dimethylamin bestehen⁷⁾. Die rosettige Form des Salzes wurde stets dann erhalten, wenn das Dimethylamin mit dem Chlormethyläther in der ätherischen Lösung längere Zeit stehen gelassen wurde; dagegen erhielt man das in Nadeln krystallisirende Salz, wenn das ausgeschiedene weisse Einwirkungsproduct des Dimethylamins und des Chlormethyläthers sofort von der ätherischen Flüssigkeit getrennt wurde. Es ge-

⁷⁾ Derartige Doppelsalze aus unter sich verschiedenen Aminchloroplatinaten sind bereits von Le Bel (L. Guareschi, Alkaloide Seite 65) dargestellt und untersucht worden. Wie weiter unten gezeigt wird, liefert auch Trimethylaminchloroplatinat mit dem Chloroplatinat des Additionsproductes von Trimethylamin und Chlormethyläther ein derartiges Doppelsalz aus gleichen Molekülen der Componenten. In allen diesen Fällen lässt sich das Studium dieser Salze meist erst nach Ueberführung derselben in die nicht Doppelsalze dieser Art bildenden Goldsalze mit Sicherheit zur Diagnose der anwesenden Componenten verwerthen.

lang, dies am schwersten lösliche compacte, rosettige Salz in mehreren einheitlichen Krystallfractionen zu gewinnen.

0,2068 g	gaben	0,0736 Pt	=	35,59 pC. Pt.
0,2482 g	„	0,0892 Pt	=	35,93 pC. Pt.
0,1896 g	„	0,0676 Pt	=	35,66 pC. Pt.
0,2048 g	„	0,0738 Pt	=	36,04 pC. Pt.
0,1952 g	„	0,3074 AgCl	=	38,96 pC. Cl.
0,2550 g	„	0,4006 AgCl	=	38,86 pC. Cl.
0,1640 g	„	0,2593 AgCl	=	39,11 pC. Cl.
0,1941 g	„	0,0960 CO ₂	=	13,49 pC. C und 0,0685 H ₂ O = 3,90 pC. H.
0,2610 g	gaben	0,1288 CO ₂	=	13,46 pC. C und 0,0832 H ₂ O = 3,57 pC. H.
0,2127 g	gaben	0,1038 CO ₂	=	13,31 pC. C und 0,0604 H ₂ O = 3,18 pC. H.
0,2652 g	gaben	11,8 ccm Stickgas bei 14,5° und 738 mm Druck	=	5,07 pC. N.
0,1762 g	gaben	7,8 ccm Stickgas bei 18,2° und 754 mm Druck	=	5,07 pC. N.

	Berechnet für	Gefunden
	$\left[\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{OCH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \right]_3 \text{PtCl}_4 + 3 \left(\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagdown \end{array} \right]_3 2\text{HCl, PtCl}_4 \right)$	
Pt	35,83	35,81 (im Mittel)
Cl	39,17	38,98 (im Mittel)
C	13,24	13,42 (im Mittel)
H	3,67	3,55 (im Mittel)
N	5,14	5,07 (im Mittel)

Auch von den nadelförmigen Krystallen konnten einige Fractionen in reinem Zustande erhalten werden. Dieselben schmolzen bei 202—204°.

0,1936 g	gaben	0,0672 Pt	=	34,71 pC. Pt.
0,1952 g	„	0,0679 Pt	=	34,79 pC. Pt.
0,2131 g	„	0,0743 Pt	=	34,87 pC. Pt.
0,2464 g	gaben	0,1322 CO ₂	=	14,63 pC. C und 0,0817 H ₂ O = 3,71 pC. H.
0,2738 g	gaben	0,1427 CO ₂	=	14,21 pC. C und 0,0911 H ₂ O = 3,70 pC. H.
0,2446 g	gaben	10,6 ccm Stickgas bei 18,2° und 749 mm Druck	=	4,93 pC. N.

	Berechnet für	Gefunden
	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_2 \\ \diagdown (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4 + 2 \left(\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \end{array} \end{array} \right]_2 2 \text{HCl}, \text{PtCl}_4 \right)$	
Pt	34,88	34,79 (im Mittel)
C	14,33	14,42 (im Mittel)
H	3,82	3,71 (im Mittel)
N	5,01	4,93

Nach den Analysenbefunden bestanden demnach die compacten, rosettigen Krystalle aus einem Doppelsalz von einem Mol. des Platinsalzes der quartären Base mit drei Mol. Dimethylaminplatinchlorid, dagegen die nadelförmigen Krystalle aus einem Doppelsalz von einem Mol. des Platinsalzes der quartären Base mit zwei Mol. Dimethylaminplatinchlorid.

Die Bildung der quartären Base ist aus folgender Ueberlegung zu ersehen: Zunächst addirt ein Mol. Dimethylamin ein Mol. Chlormethyläther unter Bildung des Chlorids der entsprechenden tertiären Base:

Darauf setzt ein weiteres Mol. Dimethylamin als die stärkere Base die entstandene tertiäre Base in Freiheit, die ein weiteres Mol. Chlormethyläther unter Bildung des Chlorids der quartären Base addirt nach folgender Gleichung:

Beide Vorgänge kann man in eine Gleichung zusammenziehen:

Im Anschluss an obige Versuche wurden einige Reactionen ausgeführt, um die Einwirkungsweise des Chlormethyläthers auf Phenole und Anilin kennen zu lernen. A. Baeyer⁸⁾ hatte beim

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1095.

Zusammenbringen von Formaldehyd und Salzsäure mit Phenol einen porzellanartigen, unlöslichen Körper erhalten. Es war zu erwarten, dass sich derselbe auch bilden würde, wenn man Chlormethyläther mit Phenol in Reaction versetzt, da ja ersterer leicht in Salzsäure und Formaldehyd gespalten werden kann. In der That wurde bei der directen Einwirkung von Chlormethyläther auf Phenol ein porzellanartiger, in sämmtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher, scheinbar amorpher Körper erhalten. Auch Henry⁹⁾ hatte aus Formaldehyd und Phenol einen solchen porzellanartigen, unlöslichen Körper bekommen. Resorcin und Chlormethyläther gab ein ebenfalls vollständig unlösliches, amorphes, hellrothes Einwirkungsproduct, das ebenso wie das früher erhaltene Phenolderivat wegen seiner physikalischen Eigenschaften einer näheren Untersuchung nicht unterzogen wurde.

Aus Anilin und Chlormethyläther bildete sich nur salzsaures Anilin.

II. Chlormethyläthyläther.

Hatte der Chlormethyläther auf die einzelnen besprochenen Basen in der einen oder anderen Weise addirend eingewirkt, so war dasselbe Verhalten auch von seinem nächst höheren Homologen, dem Chlormethyläthyläther, $\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, zu erwarten. Es wurden daher mit demselben einige Reactionen in derselben Weise, wie beim Chlormethyläther ausgeführt und zwar mit Trimethylamin und mit Pyridin.

Zunächst wurde das Ausgangsmaterial auf seine richtige Beschaffenheit hin geprüft.

- I. 1,1655 g verbrauchten 122 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃.
 II. 0,7890 g „ 82,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$		I.	II.
Cl	37,57	37,16	37,12

⁹⁾ Bull. Acad. Roy. de Belg. **25**, 439.

Chlormethyläthyläther und Trimethylamin.

Mit Trimethylamin in ätherischer Lösung entstand ein weisses, krystallinisches Einwirkungsproduct, dessen Chlorgehalt höher war als der berechnete des directen Additionsproductes aus Chlormethyläthyläther und Trimethylamin. Es war noch salzsaures Trimethylamin mit einem Chlorgehalt von 37,17 pC. beigemengt.

0,1983 g verbrauchten 14,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃.

	Berechnet für	Gefunden
	CIN(CH ₃) ₃ .CH ₂ OC ₂ H ₅	
Cl	23,13	23,32

Mit Platinchlorid entstand in wässriger Lösung ein gelbes, krümeliges Salz vom Schmelzp. 226°, das sich als ein Doppelsalz aus dem Platinsalz des Additionsproductes von Trimethylamin und Chlormethyläthyläther mit Trimethylaminplatinchlorid herausstellte.

0,2260 g	gaben	0,0740 Pt	=	32,74 pC. Pt.
0,2343 g	„	0,0775 Pt	=	33,08 pC. Pt.
0,2328 g	„	0,0772 Pt	=	33,16 pC. Pt.
0,3874 g	„	0,1282 Pt	=	33,09 pC. Pt
		und 0,5688 AgCl	=	36,30 pC. Cl.
0,2376 g	gaben	0,3485 AgCl	=	36,29 pC. Cl.
0,2654 g	„	0,1761 CO ₂	=	18,10 pC. C
		und 0,1051 H ₂ O	=	4,40 pC. H.

	Berechnet für	Gefunden
	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4 + \left[\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{HCl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$	
Pt	33,25	33,02 (im Mittel)
Cl	36,36	36,30 (im Mittel)
C	18,42	18,10
H	4,52	4,40

Aus dem in ätherischer Lösung erhaltenen Einwirkungsproducte und Goldchlorid entstand jedoch kein derartiges Doppelsalz, sondern das Goldsalz des directen Additionsproductes in Form feiner Blättchen vom Schmelzp. 139°.

I. 0,1953 g gaben 0,0847 Au.

II. 0,1848 g „ 0,0798 Au.

Berechnet für		Gefunden	
		I.	II.
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \text{---} (\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{AuCl}_3$			
Au	43,13	43,37	43,18

Wurde das oben genannte Platindoppelsalz mit Kaliumchlorid eingedampft und aus dem mit Alkohol hergestellten Auszuge das Goldsalz bereitet, so wurde auch hier nicht das Goldsalz der Doppelverbindung, sondern das Goldsalz des einfachen Additionsproductes erhalten.

0,1426 g gaben 0,0612 Au = 42,91 pC. Au.

0,2682 g „ 0,1158 Au = 43,17 pC. Au.

Aus den Mutterlaugen dieses, aus dem Platinsalz erhaltenen Goldsalzes krystallisirten kleine, compacte, matte Krystalle vom Schmelzp. 236°, die als Trimethylamingoldchlorid erkannt wurden, ein Beweis, dass in dem Platinsalze unverändertes Trimethylaminchlorid enthalten sein musste, dass dasselbe also als ein Doppelsalz des Trimethylaminplatinchlorids mit dem Platinsalz der aus Trimethylamin und Chlormethyläthyläther gebildeten quartären Base anzusehen war.

0,1698 g gaben 0,0834 Au.

Berechnet für		Gefunden
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HClAuCl}_3$		
Au	49,41	49,12

Wurde aus dem Goldsalze der quartären Base das Gold mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und aus dem Filtrate wieder ein Platinsalz hergestellt, so erhielt man durch Zusatz von starkem Alkohol ein sehr leicht lösliches, glänzendes, blättriges Salz vom Schmelzp. 230°, welches als Platinsalz der quartären Base gekennzeichnet werden konnte.

0,1672 g gaben 0,0505 Pt.

Berechnet für		Gefunden
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \text{---} (\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$		
Pt	30,26	30,20

Ebendasselbe Platinsalz wurde auf Zusatz von Alkohol gewonnen, nachdem zu den Krystallen der Verbindung

hinreichendes Natriumhydroxyd in circa zehnpromcentiger Lösung hinzugefügt und durch ganz gelindes Erwärmen das aus dem salzsauren Trimethylamin abgespaltene Trimethylamin entfernt war. Der aus Alkohol umkrystallisirte Niederschlag ergab die für die Verbindung

charakteristischen leicht löslichen, glänzenden Blättchen.

Chlormethyläthyläther und Pyridin.

Wurde Pyridin mit einer molekularen Menge Chlormethyläthyläther in ätherischer Lösung unter Eiskühlung zusammengebracht, so entstand ein krystallinisches Einwirkungsproduct, das aus concentrirter alkoholischer Lösung nach deren Ueberschichten mit getrocknetem Aether in Form kleiner, harter, viereckiger, fest an den Wandungen haftender Kryställchen wieder erschien. Dasselbe war als das directe Additionsproduct der Pyridins und Chlormethyläthyläthers anzusehen, dem jedoch noch etwas salzsaures Pyridin anhaftete. Die Chlorbestimmungen zeigten daher einen etwas zu hohen Chlorgehalt an.

I. 0,3903 g verbrauchten 23,90 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃.

II. 0,5151 g „ 31,27 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₅ H ₅ N.ClCH ₂ OC ₂ H ₅	I.	II.
Cl	20,46	21,74	21,55

Dieses Einwirkungsproduct gab in wässriger Lösung mit Platinchlorid ein bei schnellem Abkühlen der Flüssigkeit in spießigen Blättchen, bei langsamem Verdunsten in abgeschrägten Tafeln krystallisirendes Platinsalz vom Schmelzp. 178°.

0,1817 g gaben 0,0515 Pt.

0,1949 g „ 0,2430 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_5H_5N.ClCH_2OC_2H_5)_2PtCl_4$	
Pt	28,49	28,34
Cl	31,15	30,85

Aus dem Platinsalze wurde nach dem Eindampfen mit Kaliumchlorid das Goldsalz dargestellt, welches in feinen, etwas nadeligen Blättchen vom Schmelzp. 87—88° krystallisirte.

0,2133 g gaben 0,0886 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_5N.ClCH_2OC_2H_5.AuCl_3$	
Au	41,33	41,54

III. Dichlormethyläther und Chinolin.

Die Reactionsproducte des Dichlormethyläthers mit Trimethylamin und Pyridin, ferner mit Strychnin¹⁰⁾ sind bereits oben und bei anderer Gelegenheit beschrieben worden. Zur Ergänzung wurde noch ein Theil des notorischen Dichlormethyläthers mit Chinolin in Chloroformlösung zusammengebracht, das Chloroform bei gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Aether nachgewaschen und das Chlor darin bestimmt.

0,5408 g verbrauchten 27,8 cem $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃.

	Berechnet für	Gefunden
	$\begin{array}{c} C_9H_7N.Cl.CH_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ C_9H_7N.Cl.CH_2 \end{array}$	
Cl	18,04	18,22

Weiter wurde aus dem Rückstande mit Platinchlorid ein nach dem Umkrystallisiren in prismatischen Nadeln erscheinendes, schwer lösliches Salz vom Schmelzp. 232° erhalten.

0,1662 g gaben 0,0446 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$\left[\begin{array}{c} C_9H_7N.Cl.CH_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ C_9H_7N.Cl.CH_2 \end{array} \right] PtCl_4$	
Pt	26,70	26,83

¹⁰⁾ Diese Annalen **330**, 117.

Mit Goldchlorid entstand ein nadelförmiges Salz, das bei 250° noch nicht schmolz.

0,1712 g gaben 0,0686 Au.

Berechnet für		Gefunden
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_7\text{N}.\text{Cl}.\text{CH}_3 \\ \text{C}_9\text{H}_7\text{N}.\text{Cl}.\text{CH}_3 \end{array} \right] \text{O} \cdot 2 \text{AuCl}_3$		
Au	39,44	40,11

Der Dichlormethyläther addirt also vermöge der in ihm enthaltenen zwei Chloratome zwei Mol. einsäuriger tertiärer Basen und liefert in analoger Weise, wie der Chlormethyläther das Chlorid der entsprechenden quartären Base. Die Additionsproducte des Dichlormethyläthers sind nicht nur leichter zu erhalten, sondern auch von wesentlich grösserer Beständigkeit, als die analogen Additionsproducte des Chlormethyläthers.