Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. XI. Band, 5.—7. Heft. H. Rühle: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genußmittel. Stuttgart 1907.
1891. Ladenburg, A. Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie. Vierte Auflage. Braunschweig 1907.
1892. Szilagyi, J. Die Betriebskontrolle der Spiritusfabrikation. Berlin 1907.

Der Vorsitzende:

C. Graebe.

Der Schriftführer:

C. Schotten.

Mitteilungen.

108. Emil Fröhlich: Darstellung von *N, N'*-Dialkyl-methylen-diaryl-diaminen und Homologen.

[Mitteilung aus dem synth. Laboratorium des Polyt. Instituts zu Riga.]

(Eingegangen am 11. Februar 1907.)

Zur Darstellung von asymmetrischen Diammoniumbasen wurde eine homologe Reihe von gemischten ditertiären Basen hergestellt. Die Muttersubstanz dieser Reihe war das *N, N'*-Dimethyl-methylen-dianilin. Die Methylenbasen konnten durch Einwirkung von Formaldehyd auf die sekundären Basen erhalten werden, die Äthylen- und Trimethylenbasen aus Äthylenbromid bzw. Trimethylenbromid und sekundärer Base. Über die Darstellung *asym.* Ammoniumbasen aus den ditertiären Basen und über Spaltversuche derselben soll nächstens berichtet werden.

N, N'-Dimethyl-methylen-dianilin.

42.8 g Methylanilin (1 Mol.) wurden mit 20 g wäßrigem Formaldehyd (34-proz.) versetzt und in einem verschlossenen Gefäß gut durchgeschüttelt. Die Reaktion verlief unter beträchtlicher Wärmeentwicklung:

Die anfängliche Emulsion gab nach dem Kaltwerden zwei Schichten. Die ölige Schicht wurde abgehoben, getrocknet und im Vakuum

destilliert. Sdp. 227° bei 33 mm Druck. Hellgelbes, dickflüssiges Öl. Ausbeute 19 g.

0.1804 g Sbst.: 0.5254 g CO_2 , 0.1289 g H_2O . — 0.1666 g Sbst.: 17.9 ccm N (20° , 748 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 79.66, H 7.97, N 12.40.

Gef. » 79.43, » 7.99, » 12.39.

Ein Pikrat konnte nur ölig erhalten werden.

N, N'-Diäthyl-methylen-dianilin.

Die Darstellung dieser Base geschah wie oben. 24 g Äthylanilin (2 Mol.) und 15 g Formaldehyd gaben unter Wärmeentwicklung direkt ein festes Produkt, das auf der Tonplatte getrocknet wurde. Ausbeute quantitativ. Der Körper war leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Salzsäure. Aus heißem Ligroin konnte er umkrystallisiert werden. Prismen vom Schmp. $76-77^{\circ}$. Der Körper wurde nur fest erhalten, als von ganz reinem, über die Nitrosoverbindung gereinigtem Äthylanilin ausgegangen wurde.

0.1800 g Sbst.: 0.5301 g CO_2 , 0.1405 g H_2O . — 0.1410 g Sbst.: 0.4050 g CO_2 , 0.1097 g H_2O . — 0.1889 g Sbst.: 18.1 ccm N (18° , 757 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Ber. C 80.32, H 8.66, N 11.03.

Gef. » 80.30, 80.15, » 8.73, 8.71, » 11.23.

N, N'-Dimethyl-äthylen-dianilin¹⁾.

42.8 g Methylanilin (4 Mol.) und 18.8 g Äthylenbromid (1 Mol.) wurden 6 Stunden lang auf $60-70^{\circ}$ erwärmt. Die dickflüssige Masse wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt und das Gemisch der Basen im Vakuum fraktioniert. Die beträchtlich höher siedende ditertiäre Base konnte von dem Methylanilin leicht durch Fraktionierung getrennt werden. Die Base ging bei 245° unter 45 mm Druck über. Ausbeute 16 g. Dickflüssiges, gelbliches Öl, das bald erstarrte. Der Körper wurde aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. $47-48^{\circ}$. Löslichkeit wie die vorherige Base.

0.1559 g Sbst.: 0.4667 g CO_2 , 0.1224 g H_2O . — 0.1890 g Sbst.: 0.5544 g CO_2 , 0.1434 g H_2O . — 0.1551 g Sbst.: 15.6 ccm N (22° , 752 mm). — 0.2045 g Sbst.: 21 ccm N (22° , 750 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. C 80.00, H 8.33, N 11.67.

Gef. » 79.77, 79.80, » 8.58, 8.49, » 11.56, 11.76.

Die Pikrate von dieser sowie den folgenden Basen wurden als schwer lösliche, krystallinische Niederschläge erhalten, beim Vermischen

¹⁾ Vergl. diese Berichte **31**, 3256 [1898]. Die Angabe eines Schmp. 165° muß auf einem Irrtum beruhen.

der alkoholischen Lösungen von 1 Mol. Base und 1 Mol. Pikrinsäure. Die erhaltenen Niederschläge wurden mit Alkohol ausgekocht.

Pikrat. Gelbliches Pulver. Schmp. 180° unter Zersetzung.

0.1470 g Sbst.: 18.7 ccm N (24°, 772 mm).

$C_{16}H_{26}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 14.92. Gef. N 14.90.

N, N'-Diäthyl-äthylen-dianilin¹⁾.

Darstellung der Base wie oben. 48.4 g Äthylanilin (4 Mol.) und 18.8 g Äthylenbromid (1 Mol.) wurden auf dem Wasserbad 5 Stunden lang erwärmt. Sdp. 245° bei 45 mm Druck. Wurde fest. Ausbeute 14 g. Aus Ligroin umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. 75°. Löslichkeit wie oben.

0.1701 g Sbst.: 0.5027 g CO₂, 0.1387 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.4488 g CO₂, 0.1239 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 775 mm). — 0.1804 g Sbst.: 16.0 ccm N (20°, 775 mm).

$C_{18}H_{24}N_2$. Ber. C 80.61, H 8.95, N 10.45.

Gef. » 80.61, 80.54, » 9.10, 9.11, » 10.44, 10.54.

Pikrat. Gelbes Pulver. Schmp. 189–190° unter Zersetzung.

0.1472 g Sbst.: 17.7 ccm N (24°, 772 mm).

$C_{18}H_{24}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 14.08. Gef. N 14.05.

N, N'-Dimethyl-trimethylen-dianilin.

42.8 g Methylanilin (4 Mol.) und 20.2 g Trimethylenbromid wurden 6 Stunden lang auf 60–70° erwärmt. Aufarbeitung wie oben. Sdp. 270–272° bei 70 mm Druck. Dickes, gelbliches Öl, wurde bald fest. Ausbeute 17.5 g. Aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Löslichkeit wie oben. Prismen zu Warzen gruppiert. Schmp. 46–47°.

0.1530 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.1205 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 0.4736 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 14.2 ccm N (28°, 762 mm). — 0.3951 g Sbst.: 39 ccm N (31°, 764 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. C 80.32, H 8.66, N 11.03.

Gef. » 80.20, 80.23, » 8.81, 8.59, » 11.16, 11.18.

Pikrat. Gelbes Pulver. Schmp. 183–184° unter Zersetzung.

0.1610 g Sbst.: 20.1 ccm N (24°, 772 mm).

$C_{17}H_{22}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 14.50. Gef. N 14.61.

N, N'-Diäthyl-trimethylen-dianilin²⁾.

48.4 g Äthylanilin (4 Mol.) und 20.2 g Trimethylenbromid wurden 8–10 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Aufarbeitung wie oben. Es empfiehlt sich, bei der Darstellung aller obigen Basen keine größeren Mengen zu nehmen. Sdp. 245–247° bei 30 mm Druck. Dickes, gelbliches Öl. Ausbeute 18 g.

¹⁾ Vergl. J. 1859, 389.

²⁾ Diese Base ist unterdessen von E. Wedekind gleichfalls dargestellt worden. Siehe: Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs von Wedekind. 2. Auflage.

0,1630 g Sbst.: 0,4831 g CO₂, 0,1352 g H₂O.

C₁₉H₂₆N₂. Ber. C 80,85, H 9,22,

Gef. » 80,81, » 9,28.

Pikrat. Gelbes Pulver. Schmp. 177° unter Zersetzung.

0,1511 g Sbst.: 16,9 ccm N (24°, 772 mm).

C₁₉H₂₆N₂·C₆H₅(NO₂)₃(OH). Ber. N 13,70. Gef. N 13,70.

109. A. Werner: Über strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der salpetrigen Säure.

(Eingegangen am 13. Februar 1907.)

Von tautomeren Säuren leiten sich strukturisomere Esterformen ab, z. B. von der Rhodanwasserstoffsäure:

von der salpetrigen Säure:

Diese Erscheinung beruht bekanntlich darauf, daß infolge der nichtionogenen Bindung der organischen Reste die Säureradikale in ihren möglichen isomeren Zuständen stabilisiert werden. Da nun in den Metallammoniakn die in direkter Bindung mit den Metallatomen stehenden Säurereste ebenfalls nicht ionisierbar sind, so durfte man erwarten, strukturisomere, den isomeren Esterformen konstitutionell entsprechende Salze zu erhalten.

Diese theoretische Folgerung habe ich zuerst bei Rhodansalzen der Kobaltammoniakn bestätigen können. Mit F. Bräunlich¹⁾ zusammen habe ich gezeigt, daß zwei isomere Reihen von Dirhodanato-diäthylendiaminkobaltisalzcn, [(NCS)₂Coen₂]X, bestehen, die sich durch die verschiedene Bindungsweise der direkt an Kobalt geketteten Rhodangruppen unterscheiden:

Der konstitutionelle Unterschied ergibt sich aus den in saurer Lösung entstehenden Oxydationsprodukten. Entsprechend der großen Bindefestigkeit von Stickstoff an Kobalt, welche in der Beständigkeit der Kobaltiake charakteristisch zum Ausdruck kommt, geben die

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **22**, 123 [1899].