

Im Rohr herrschte nur geringer Druck, also wahrscheinlich wurde das Chloräthyl im eingeschlossenen System zur Aethylierung verbraucht, vielleicht zur Bildung äthylirter Diamine, die jedoch in reinem Zustande nicht isolirt wurden. Nach dem Alkalisiren und Abtreiben des Diamins im Wasserdampfstrom verblieb eine durch rothe Substanzen stark verunreinigte Base, welche durch trockne Destillation nur 1 g an reinem Aethenyldiamidotoluol, Schmp. 200°, ergab. Diese schlechte Ausbeute weist darauf hin, dass Ester höher molekularer Säuren zu den Synthesen der Imidazole nicht verwendet werden dürfen; nur von den Formiaten und verschiedenen *o*-Diaminchlorhydraten können günstige Resultate erwartet werden.

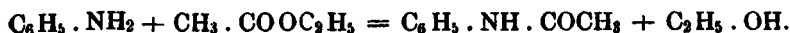
Lemberg. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

540. St. v. Niementowski: Ueber die Einwirkung der Ester auf aromatische Amine.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 1. März 1897.]

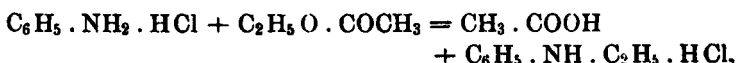
(Eingegangen am 20. December.)

Ueber den in der Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich in der Literatur nur im Jahresberichte f. Chemie v. J. 1887, S. 1535, das Referat einer Arbeit von E. Hjelt gefunden, welches den begünstigenden Einfluss von metallischem Natrium auf die Bildung von Säureaniliden aus Estern und Anilin behandelt. Nach meinen, in der vorhergehenden Mittheilung dargelegten Untersuchungen entstehen durch Einwirkung von Estern auf salzsaure *o*-Diamine und *o*-Amidophenole die Imidazole resp. Oxazole, Körper die als Condensationsproducte der primär gebildeten Acidylamine gedacht werden können. Dieses Resultat stimmte mit Beobachtungen von Hjelt überein; umsomehr überraschte es mich, als bei einem mit salzsaurem Anilin und Ester angestellten Versuch an Stelle des gehofften Acidylamins alkylirte Aniline entstanden. Ich untersuchte somit von neuem die Einwirkung von Anilin auf Essigester, was wahrscheinlich seiner Zeit schon von Hjelt geschehen ist, und fand die Resultate dieses Forschers bestätigt. Sowohl bei äquimolekularem Verhältniss der Componenten, als auch bei Anwendung von 2 Mol. Ester auf 1 Mol. Anilin, verläuft die Reaction im Rohr bei 200–220° im Sinne der Gleichung:

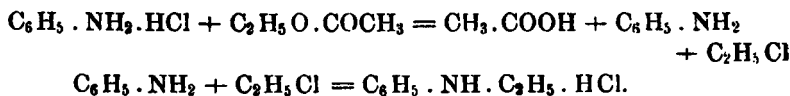


Indess ist die Sachlage total verschieden bei den mit salzsaurem Anilin angestellten Versuchen.

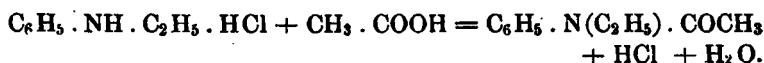
Als 13 g dieses Salzes mit 9 g Aethylacetat im zugeschmolzenen Rohr drei Stunden lang auf 225° erhitzt wurden, entstand eine Krystallmasse, welche, auf übliche Weise verarbeitet, Fractionen ergab, die neben geringen Mengen von unverändertem Anilin, als Hauptproduct Aethylanilin und etwas Diäthylanilin enthielten. Die Basen wurden als Acetanilid, Acetäthylanilid und als Nitrosodiäthylanilin isolirt. Die Reaction erscheint somit als eine Alkylierung,



die möglicher Weise in zwei Phasen zerfällt:



Die als Product gleichzeitig sich ausscheidende Essigsäure kann keine Acetylierung des schon alkylirten Amins bewirken; ihr tritt die stärkere Salzsäure entgegen:



Zweifellos ist dies eine umkehrbare Reaction, jedoch mit dem Gleichgewichtszustande, der fast vollkommen dem auf der linken Seite der Gleichung dargestellten Systeme entspricht.

Die Reaction ist allgemein; aus äquimolekularen Mengen des salzsauren Anilins und Aethylformiats entstanden, nach dreistündigem Erhitzen auf 225°, Aethylanilinchlorhydrat und die Zersetzungsproducte der Ameisensäure, das Kohlenoxyd und Wasser. Gleiche Gewichtstheile Anilinchlorhydrat und Amylacetat ergaben nach 5-stündigem Erhitzen auf 225° Amylanilinchlorhydrat und Essigsäure. Die Reactionen verlaufen auch bei niederen Temperaturen (z. B. bei 150°), doch ist das Erhitzen unter Druck wenigstens für Aethylacetat erforderlich; vielleicht würde die Alkylierung mittelst hochsiedender Ester schon bei gewöhnlichem Druck gelingen.

Auf den ersten Blick schien es wahrscheinlich, dass in Folge des schützenden Einflusses, welchen die in der Reaction entstehende Essigsäure auf das Wasserstoffatom der Amidogruppe ausüben dürfte, nur secundäre Amine entstehen werden; in den Reactionsproducten wurden aber auch tertiäre Amine, allerdings in untergeordneter Menge, aufgefunden. Analog konnten keine chemisch reinen, tertiären Amine durch Erhitzen der salzsauren Amine mit zwei Molekeln Ester dargestellt werden. Der Verlauf dieser Alkylierungsmethode entspricht demnach, was die Natur und Reinheit der Producte anbetrifft, dem in der Technik seit Jahren angewandten Verfahren und bietet in dieser

Hinsicht keine Vortheile; als interessantes Ergebniss meiner Versuche muss aber das total verschiedene Verhalten der freien aromatischen Amine und ihrer Chlorhydrate gegenüber den Estern besonders hervorgehoben werden.

Lemberg, Techn. Hochschule. Laborat. für allgemeine Chemie.

541. E. Rimbach: Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser.

(Eingegangen am 15. December.)

I. Cadmiumdoppelchloride.

Durch die Bemühungen van't Hoff's, seiner Mitarbeiter und Anderer sind die Gesichtspunkte, unter welchen das Verhalten der Doppelsalze gegen Wasser zu beurtheilen ist, in neuerer Zeit klar gestellt; insbesondere wurden die wichtigen Begriffe der Uebergangstemperatur und des Umwandlungsintervalls in einer Reihe von Arbeiten theoretisch festgelegt und an einer Zahl typischer Beispiele experimentell erläutert¹⁾. Es erschien mir nun von einem gewissen Interesse, eine grössere Reihe von Doppelsalzen, insbesondere auch solche, welche aus zwei Componenten sich in verschiedenen molekularen Verhältnissen bilden können, nach diesen Richtungen hin zu prüfen, um so über Art und Umfang der Zersetzlichkeit, welche die bekannteren Verbindungen dieser Klasse im Allgemeinen gegen Wasser aufweisen, wenigstens einen Ueberblick zu gewinnen. Allerdings finden sich in der Literatur vereinzelt Bemerkungen über einen derartigen Zerfall von Doppelsalzen; diese Angaben sind jedoch meist unzulänglich und widerspruchsvoll, häufig auch, wie sich bereits aus dem Folgenden ergibt, direct unzutreffend. Erst nach einer erneuten umfangreicheren Durcharbeitung des Materials wird sich vielleicht der wichtigen Frage näher treten lassen, in welchem Zusammenhang die Wasserzersetzlichkeit der Doppelsalze mit ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und der Natur ihrer Componenten steht; als kleinen Beitrag zu den Grundlagen einer solchen Untersuchung gebe ich nachstehend einige an einer Anzahl von Cadmiumdoppelchloriden gemachte Beobachtungen. —

¹⁾ S. hierzu van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897, woselbst auch ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur.