

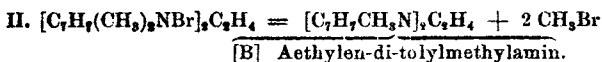
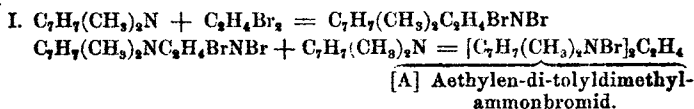
Ueber die Einwirkung von Dimethylparatoluidin und Dimethylanilin auf Aethylenbromid;

von *H. Hübner, Alfred Tölle* und *With. Athenstädt*.

(Eingelaufen den 22. Mai 1884.)

Wirkt Aethylenbromid auf Dimethylparatoluidin ein, so entsteht, wie A. Tölle *) festgestellt hat, das Bromid einer Ammonbasis [A] neben kleinen Mengen einer Aminbasis [B].

Die hervortretendsten Eigenschaften der beiden Basen und die durch die Analysen ihrer Salze gewonnenen Zahlenwerthe gestatten den Hergang durch folgende Gleichungen auszudrücken :

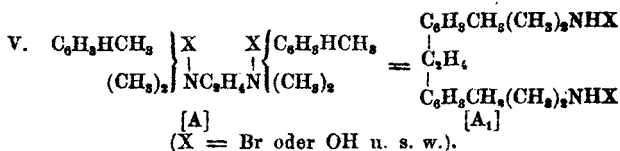


Eine derartige Umsetzung ist von Gleichmann **) bei der Einwirkung von Phenyl dimethylphosphin auf Bromäthylen beobachtet worden.

Das Bromid der Ammonbasis [A] $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Br}_2 = 2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NBr}$ und die zugehörigen Salze sind von den entsprechenden Trimethyltolylammonsalzen, z. B. dem Bromid $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{CH}_3)_3\text{NBr} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NBr}$, analytisch nicht mehr scharf zu unterscheiden; eben so wenig wie die Aminbasis [B] $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2 = 2\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}$ von dem Dimethyltolylamin $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$. Auch die Bestimmung der spec. Gewichte der Dämpfe dieser Verbindungen würde auf schwerlich zu überwindende Schwierigkeiten stoßen.

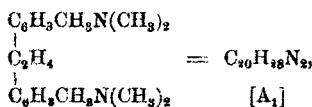
*) Alfred Tölle, Dissertation, Göttingen 1883.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11, 198.

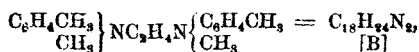


Nach Gleichung IV. greift das Aethylenbromid sogleich in das Phenylen (C_6H_4) ein, nach Gleichung V. tritt nach der Bildung der Ammonbasis [A] die merkwürdige Umwandlung im Molecul ein, die Hofmann, theilweise gemeinsam mit C. A. Martius*), in anderen Fällen untersucht hat. So giebt z. B. Trimethylphenylammonjodid die Jodwasserstoffverbindung des Dimethyltolylamins (C_6H_5)(CH_3)₃NJ = [C_6H_4 (CH_3)](CH_3)₂H.NJ, aber erst bei 230°. Auch die Umwandlungen bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Dimethylanilin nach Döbner**) und von Aethylenbromid auf Dimethylanilin nach Schoop***) sind hierher zu rechnen.

Die nach Gleichung I. entstandenen Salze der Basis [A] lassen sich als Ammonverbindungen leicht von den nach IV. und V. sich bildenden isomeren Salzen der Aminbasis [A₁] unterscheiden. Es tritt hier aber eine neue Schwierigkeit auf, da die aus den Salzen der Ammonbasis [A] (Gleichung II. und III.) hervorgehende Aminbase [B] der nach Gleichung IV. und V. gewonnenen Aminbasis [A₁] in der procentischen Zusammensetzung sehr ähnlich ist. Man könnte glauben die nach den Gleichungen IV. und V. entstehende Aminbasis



in der das Aethylen zwei Kohlenwasserstoffgruppen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ verbindet, sei von der Aminbasis



*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 742; 5, 706; 7, 526.

**) Dasselbst 12, 810.

***) Dasselbst 18, 2196.

in der das Aethylen zwei Stickstoffatome verknüpft, analytisch leicht zu unterscheiden; das ist aber nicht der Fall, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

Berechnet für		
	[A ₁] C ₂₀ H ₃₃ N ₃	C ₁₈ H ₂₄ N ₃ [B]
C	81,08	80,60
H	9,46	8,95
N	9,46	10,45
	100,00	100,00.

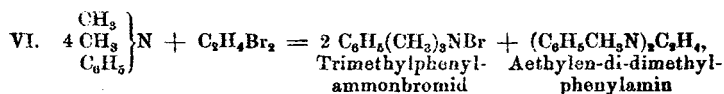
Die Möglichkeit der Verwechslung der beiden Basen und der zugehörigen Salze ist also nicht ausgeschlossen. Es könnten demnach die Umsetzungen nach Gleichung II. und III. als nicht vorhanden angesehen werden. Wir haben uns, hauptsächlich bestimmt durch die bei den Analysen gewonnenen Werthe, für die Annahme der Entstehung der Basis C₁₈H₂₄N₃ [B] entschieden, obgleich eine höchst geringe Menge Kohlenstoff (0,3 pC.) zu viel gefunden worden ist, während meist etwas zu wenig Kohlenstoff erhalten wird. Bei kohlenstoffreichen Verbindungen kommt dieser kleine Analysenfehler jedoch nicht selten vor. Ferner scheint uns eine bisher noch nicht ausführlich untersuchte Bildung von Dimethylamin, neben Triäthylentritolyltriamin aus (wenn nicht nur neben) der fraglichen Aminbasis ebenfalls für die Umsetzung nach Gleichung II. und III. zu sprechen. Endlich bestärkt uns die Entstehung der Basis [B] bei *sehr geringer* Erwärmung in unserer Meinung, die ihren Ausdruck in Gleichung I., II. und III. findet.

Etwas anders ist der Hergang bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylanilin, wie die Beobachtungen von W.ilh. Athenstädt*) zeigen. Auch hier bekommt man in größter Menge eine schön krystallisirende Bromverbindung einer Ammonbasis, deren Jodid durch Alkalilauge *nicht* verändert wird. Die Salze dieser Basis sind den Salzen des

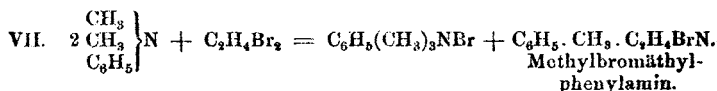
*) W. Athenstädt, Dissertation, Göttingen 1883.

Trimethylphenylammoniums so ähnlich, daß man geneigt sein könnte, die mit Aethylenbromid gebildete Verbindung für Trimethylphenylammonbromid zu halten. Auch in der Wärme verhält sich das Carbonat der Aethylenbasis dem Carbonat des Trimethylphenylammoniums sehr ähnlich, das Carbonat der Aethylenbasis giebt erwärmt nämlich ebenfalls Dimethylanilin; wenn nicht etwa Aethylendimethylanilin entsteht, und diese Aminbasis dem Dimethylanilin zum Verwechseln ähnlich ist.

Es könnte die Umsetzung in diesem Fall auch nach folgenden zwei Gleichungen verlaufen :

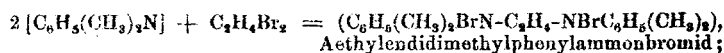


oder

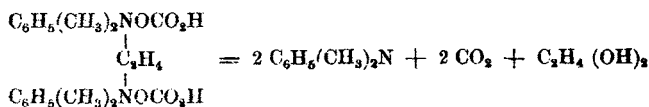


Man wird aber nicht leicht ein vollständig verschiedenartiges Einwirken von Aethylenbromid, einerseits auf Dimethylparatoluidin, und andererseits auf Dimethylanilin anerkennen wollen, um so weniger, als einige freilich leicht übersehbare Verschiedenheiten zwischen den Salzen der mit Aethylenbromid hergestellten Basis und den Trimethylammonverbindungen vorhanden sind.

Vor der Hand muß der Hergang in folgender Art verlaufend angesehen werden :



ferner kann dann das dem so gebildeten Bromid entsprechende Carbonat beim Erwärmen :



geben.

Zu dieser Zersetzung durch Wärme konnten nur verhältnismäßig geringe Mengen des Carbonats verwendet werden, daher blieb das Auftreten oder Fehlen von Aethylenalkohol oder seiner Bruchstücke zweifelhaft. Ueberhaupt soll auf diesen Versuch kein großes Gewicht gelegt werden.

Wir hoffen in kurzer Zeit die hier noch nicht überwundenen Schwierigkeiten, die sich der vollständigen Klärung der Verhältnisse entgegenstellen, beseitigen zu können und werden die Versuche auch auf homologe und isomere Verbindungen ausdehnen.

Für die Untersuchung der Einwirkung von Bromäthylen auf Dimethylparatoluidin kam es zunächst darauf an, vollständig reines Dimethylparatoluidin zu gewinnen; dasselbe wurde in folgender Art bereitet.

Darstellung von Dimethylparatoluidin.

Da es wohl unmöglich ist eine vollständige Trennung von Mono- und Dimethyltoluidin durch Destillation herbeizuführen, so stellt man reines Dimethylparatoluidin zweckmäßig in folgender Art dar.

Durch Mischen von je 100 g Paratoluidin mit der berechneten Menge Jodmethyl (1 Mol. auf 1 Mol.) wird zunächst die krystallisierte Jodwasserstoffverbindung des Monomethylparatoluidins dargestellt und darauf dies Salz durch Natronlauge zerlegt. Das entstandene, in Wasser kaum lösliche Monomethylparatoluidin und das ihm noch beigemischte, in Wasser löslichere, *unangegriffene* Paratoluidin werden dann durch Schütteln mit Wasser annähernd getrennt. Hierauf versetzt man das mit Stücken von Natriumhydroxyd getrocknete Monomethyltoluidin mit einem zweiten Mol. Jodmethyl und läßt das Gemisch 24 Stunden lang stehen. Auf Zusatz von

Natronlauge scheidet man nun das ölige Dimethyltoluidin ab und engt die wässerige alkalische Lösung zur Krystallisation ein, da sie Trimethyltolylammonjodid (α) enthält. Endlich wird das noch etwas Monomethyltoluidin enthaltende Dimethyltoluidin zum drittenmal mit einem Molecul Jodmethyl verbunden und das so erhaltene schön krystallisirende Trimethyltolylammonjodid mit der früher erhaltenen Menge (α) dieser Verbindung aus Wasser umkrystallisirt. Die kochende wässerige Lösung des reinen Jodids versetzt man darauf allmählich mit kleinen Mengen Bleihydroxyd, bis sich in dem zu einer klaren kochenden Probe der Lösung zugefügten Bleihydroxyd, nach dem Behandeln mit Essigsäure, Jodblei durch seine gelbe Farbe nicht mehr zu erkennen giebt. Die Lösung der Ammonbase wird schliesslich auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation (in Blättern) eingedampft und dann in einer geräumigen wenig gefüllten Retorte mit Kühler stark erhitzt. Mit dem Wasserdampf geht dann unter starkem Schäumen chemisch reines Dimethyltoluidin über, das nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd sehr stetig bei 207,5° siedet.

Aethylen-di-dimethyltolylammonsalze,
(*Ditolyl-tetramethyl-äthylene-diamin-salze*).

Zur Darstellung der Salze des Aethylen-di-dimethyltolylammons werden nun Röhren von schwer schmelzbarem Glas bis zur Hälfte mit Aethylenbromid und Dimethylparatoluidin im Verhältniss von 1 zu 1 gefüllt, zugeschmolzen und etwa 3 bis 4 Tage lang auf 100 bis 110° erhitzt. In den Röhren bildet sich dann eine, noch mit Flüssigkeit durchtränkte farblose Krystallmasse. Dieselbe wird in Wasser gelöst und die wässerige Lösung von einem abgeschiedenen Ocl, wesentlich die mit Wasserdampf flüchtigen Ausgangsverbindungen, Dimethyltoluidin und Aethylenbromid, durch Kochen getrennt. Im Rückstand bleibt eine kleine Menge eines beim Erkalten

erstarrenden Oeles, die Aminbase $[(C_6H_4CH_3)(CH_3)N]_2C_2H_4$, und eine wässrige Lösung, aus der sich kleine Nadeln (dieselbe Aminbase) ausscheiden. Die abfiltrirte klare wässrige Lösung wird darauf mit Ammonhydroxyd versetzt, dann fällt noch eine kleine Menge der Aminbasis aus, während das Bromid der Ammonbasis in Lösung bleibt. Um nun das Carbonat der Ammonbase zu erhalten, wird die Lösung des Bromids durch Erhitzen vom Ammonhydroxyd befreit und mit Silbercarbonat behandelt. Die abfiltrirte Carbonatlösung schüttelt man darauf sorgfältig mit Aether aus, um die in Wasser und verdünnten Lösungen der Ammonbasis noch vorhandenen letzten Spuren der Aminbasis, die in Aether sehr leicht löslich ist, zu entfernen. Die so gereinigte, vom Aether abgehobene Carbonatlösung ist zur Darstellung der meisten der nachfolgenden Verbindungen benutzt worden.

Die einfachen Salze der Ammonbasis sind fast alle sehr löslich in Wasser und Alkohol und daher meist schwer zur Krystallisation zu bringen. Es wurden darum die schön und leicht krystallisirenden Doppelsalze der Basis und aufer diesen das gut krystallisirende Pikrat genau untersucht.

Quecksilberchloridverbindung, $[(C_6H_4CH_3)(CH_3)_2NCl]_2C_2H_4 \cdot 2HgCl_2$. — Durch Hinzufügen einer gesättigten Quecksilberchloridlösung zu der Lösung des Chlorids der Basis (die aus der gereinigten Carbonatlösung mit Salzsäure erzeugt worden war) erscheint das Salz zunächst als weißer krystallinischer Niederschlag. Die Verbindung krystallisirt leicht aus stark salzsaurer wässriger, oder vielleicht noch besser alkoholischer Lösung. Sie bildet lange farblose dünne Nadeln, die sich oft fächerförmig aneinander lagern. Das getrocknete Salz schmilzt bei 159 bis 162°, das feuchte bei 130 bis 135°.

0,4084 g über Schwefelsäure getrocknete Verbindung gaben 0,2098 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	43,91	44,29.

Aus der Lösung dieses Doppelsalzes wurde mit Schwefelwasserstoff die *reine* Chloridlösung hergestellt, die zur Darstellung der folgenden Salze diente.

Platinchloridverbindung, $[(C_6H_4CH_3)(CH_3)_2NCl]_2C_2H_4 \cdot PtCl_4$.
— Die Verbindung krystallisirt aus der mit starker Platinchloridlösung versetzten, mäßig verdünnten Chloridlösung in derben dunkelorange-rothen Nadeln aus, deren Kanten oft sägenförmig ausgezackt erscheinen.

Das Salz ist sehr beständig; man darf seine wässerige Lösung lange kochen, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen. Bei 150° beginnt es zu zerfallen, ohne vorher Wasser abzugeben.

0,3620 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0997 Pt.
0,3210 g " " " " 0,0887 "
0,3785 g " " " " 0,4743 CO₂ und
 0,1545 H₂O.

0,4447 g über Schwefelsäure getrocknet gaben bei $27,8^\circ$ und
747,3 mm D. 17,5 cbem N.

	Berechnet	Gefunden
C	33,90	34,18
H	4,24	4,54
N	3,95	4,26
Pt	27,82	27,54; 27,63.

Zinnchloridverbindung, $[C_6H_4CH_3(CH_3)_2NCl]_2C_2H_4 \cdot SnCl_4$.
— Mischt man die Lösung des Chlorids der Basis mit der des Zinnchlorürs, so entsteht zuerst ein weißer Niederschlag (eine Zinnchlorürverbindung?). Durch anhaltendes Kochen mit stärkster Salzsäure wird der Niederschlag gelöst. Aus der Lösung scheiden sich dann beim Erkalten glänzende Krystallnadeln ab, die in reinem Wasser kaum löslich sind. Bald über 100° beginnt die Zersetzung der getrockneten Nadeln.

0,2194 g der über Schwefelsäure getrockneten Nadeln gaben mit
H₂S Schwefelzinn, das an der Luft geglüht 0,0519 SnO₂
lieferte.

	Berechnet	Gefunden
Sn	18,76	18,70.

Das Pikrat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3)]_2\text{C}_2\text{H}_4$, fällt meist sofort beim Zusammengeben einer Chloridlösung und Kaliumpikratlösung in kleinen gelben Nadeln aus, die zur Reinigung zuerst einigemal aus kochendem Wasser und dann zweimal aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Pikrat bildet lange dünne hellgelbe Nadeln oder Blätter; sein Schmelzpunkt liegt bei 195 bis 197°; über Schwefelsäure getrocknet oder auf 140 bis 150° erhitzt verliert es kein Wasser.

0,3340 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,6280 CO_2 und 0,1489 H_2O .

0,2529 g über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 21° und 744 mm Druck 34,8 ccm N_2 .

	Berechnet	Gefunden
C	50,93	51,29
H	4,51	4,95
N	14,85	15,11.

Aethylen-di-methyltolylamin (*Dimethyldiparatolyläthylendiamin*), $[(\text{pC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{N}]_2\text{C}_2\text{H}_4$. — Diese Basis entsteht, wie bereits bemerkt worden ist, wenn man die wässrige Lösung des Aethylen-di-methyltolylammoncarbonats oder auch die Lösung des Bromids derselben Ammonbasis stark kocht.

Der größte Theil dieser Aminbasis wurde dargestellt, indem man die auf dem Wasserbad fast eingetrocknete, mit Aether ausgeschüttelte wässrige Lösung des Carbonats der Ammonbasis noch längere Zeit in einer Retorte auf 100° erhitzte. In der Retorte befand sich dann die Aminbasis als ein beim Erkalten erstarrendes Oel. Da die Aminbasis in Wasser kaum löslich ist, wurde sie mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Aethylen-di-methyltolylamin wird sehr leicht durch

Umkrystallisiren aus Benzol ganz rein erhalten. E₃ ist in diesem Lösungsmittel zerfließlich und krystallisirt daraus in großen, bald tafelförmigen, bald säulenförmigen farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen. Fast ebenso leicht löst sich die Aminbasis in Aether; schwerer wird sie von Alkohol aufgenommen, der sich besonders gut zum Umkrystallisiren derselben eignet, da er nur in der Wärme viel von der Basis löst. In Wasser ist das Aethylen-di-methyltolylamin sehr schwer löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen 79,5° und 80,5°.

0,4652 g der Basis gaben 1,3801 CO₂ und 0,3703 H₂O.

0,2206 g " " " 0,8627 " " 0,2359 "

0,2601 g " " " 24,3 cbcm N bei 17,8° und 752 mm D.

0,3094 g " " " 29,2 " " " 18,0° " 747 " "

	Berechnet für [C ₇ H ₇ CH ₃ N] ₂ C ₂ H ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	80,60	80,91	80,97
H	8,95	8,83	9,01
N	10,45	10,71	10,71
	100,00	100,45	100,65.

Die Salze dieser Basis zeichnen sich weder durch leichtes Krystallisiren, noch durch Beständigkeit aus, da sich fast alle beim Erwärmen unter Abspaltung der Basis zersetzen, wenn nicht ein Ueberschuß von Säure vorhanden ist.

1) Das ungemein lösliche *salzsaure Salz* krystallisirt aus sehr eingeeengten und sauren Lösungen in wetzsteinartigen Krystallen.

2) Das leicht lösliche *jodwasserstoffsäure Salz* giebt sehr leicht Jodwasserstoffsäure ab und bildet rhombische Tafeln, die durch Jod meist gelblich gefärbt sind.

3) Das *Chromat*, aus dem salzsauren Salz der Basis mit Kaliumpyrochromat gebildet, ist ein gelber Niederschlag, der sehr schnell braun und harzig wird.

4) Das *Oxalat* bildet kurze derbe farblose Nadeln.

5) Die *Quecksilberchloridverbindung*,

$[(C_6H_4CH_3)(CH_3)HNC]_2C_2H_4 \cdot HgCl_2$, wird durch Quecksilberchloridlösung aus der nicht sehr verdünnten wässerigen, reichlich Salzsäure enthaltenden Lösung des salzsauren Salzes der Aminbasis als weißer Niederschlag gefällt. Aus dünnen Lösungen krystallisirt dies Doppelsalz in schönen derben Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

0,2449 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0916 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	32,68	32,26.

6) Die *Platinchloridverbindung*,

$[(C_6H_4CH_3)(CH_3)HNC]_2C_2H_4 \cdot PtCl_4$, entsteht, wenn man zu der Lösung des salzsauren Salzes Platinchloridlösung fügt. Sie scheidet sich dann als orangegelbes Pulver ab, welches fast unlöslich in Wasser ist.

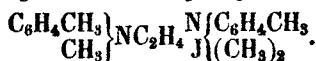
0,3789 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1076 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28,94	28,40.

Die möglichst von Salzsäure befreite wässerige Lösung des salzsauren Salzes der Aminbasis giebt mit Natriumnitritlösung (1 Mol. auf 1 Mol.) eine dunkelrothe Lösung, aus der nur geringe Mengen einer braunen theerigen Masse von gewürzhaftem Geruch sich abscheiden.

Mit Benzoylchlorid auf 180 bis 200° erhitzt geht die Aminbase in eine schwarze Masse über.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Aminbasis, Aethylenmethylytolylamin-dimethylytolylammonjodid,



Die Aminbasis löst sich leicht in Jodmethyl (1 Mol. : 1 Mol.) ohne Erwärmung auf, nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und erstarrt dann nach einigen Stunden zu einer

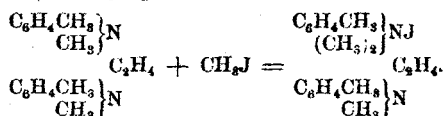
weisen, aus farblosen Krystallen bestehenden Masse. Die Krystalle lösen sich ziemlich leicht in kochendem Wasser. Aus der übersättigten wässerigen Lösung scheidet sich die Verbindung als Oel ab, das bald erstarrt; aus dünneren Lösungen in atlasglänzenden Nadeln. Am Licht werden die getrockneten farblosen Nadeln nach einigen Tagen gelblich. Im Schmelzröhrchen erhitzt zersetzen sie sich bei 100°.

0,1390 g gaben 0,0800 Jodsilber.

0,3520 g „ 21,4 cbcm N bei 744 mm D. und 18,8°

	Berechnet	Gefunden
J	30,98	31,08
N	6,83	6,85.

Diese Analysen sagen, dafs unter den gewählten Verhältnissen von der Aminbasis, obgleich sie zwei ganz gleiche Gelegenheiten zur Aufnahme von Jodmethyl besitzt, doch nur ein Molecul Jodmethyl gebunden wird :



Dieser Fall steht nicht vereinzelt da, auch das Diäthylen-diphenyldiamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_6\text{H}_5$, nimmt nur ein Molecul Jodmethyl auf, das sich an das eine der zwei ganz gleich gebundenen Stickstoffatome anlagert, wie dies die Untersuchungen von A. W. Hofmann*) lehren.

Wird in die alkoholische Lösung dieses Jodids unter Erwärmung Silbercarbonat eingetragen, bis alles Jod ausgefällt ist, das Jodsilber dann abfiltrirt und die alkoholische Flüssigkeit sehr weit eingedampft, so erhält man eine faserig-kry-stallinische Masse, wohl das zu dem Jodid gehörige Carbonat. Die faserigen Krystalle scheinen in Wasser kaum löslich zu sein. Mit Schwefelsäure entsteht aus ihnen ein sehr lösliches

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1858, 352; f. 1859, 388.

Salz, das nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Aus den faserigen Krystallen läßt sich aber, in bekannter Art, eine leicht und gut krystallisirende Quecksilberchloridverbindung herstellen. Ein Platinchloriddoppelsalz fällt als gelbes Pulver aus, das sehr schnell dunkel wird.

Die faserigen Krystalle zersetzen sich bei 150 bis 160° und geben eine bei etwa 70 bis 80° schmelzende Verbindung, wahrscheinlich Aethylen-di-methyltolylamin.

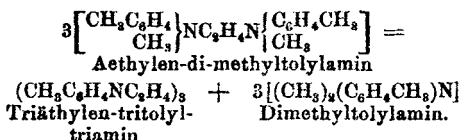
Verhalten des Aethylen-di-methyltolylamins bei starker Erhitzung (Triäthylen-tritolyl-triamin).

Wird das Aethylen-di-dimethyltolylammoncarbonat erhitzt, so geht es, wie gezeigt worden ist, in das Aethylen-di-methyltolylamin über; setzt man die Erhitzung weiter fort, so scheint eine Zersetzung des Aethylen-di-methyltolylamins einzutreten. Dann geht ein Oel über und eine Krystallmasse bleibt zurück. Wird das Oel in Salzsäure gelöst und zur Lösung Platinchlorid gefügt, so krystallisiren aus der gesättigten Lösung dunkelgoldgelbe Krystalle aus, deren Analyse zur Formel des Platinchloriddoppelsalzes des Dimethyltolylamins führt :

0,0640 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0181 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28,89	28,28.

Der krystallisirte Rückstand giebt aus Benzol krystallisirt hauptsächlich leicht lösliche Krystalle von unzersetztem Aethylen-di-methyltolylamin, neben schwerer löslichen Krystallen, die bei 185 bis 186° schmelzen. Der Schmelzpunkt der schwer löslichen Krystalle weist darauf hin, daß sie das Triäthylen-tritolyltriamin sind, da dasselbe den gleichen Schmelzpunkt besitzt. Man kann sich die Zersetzung in folgender Art denken :



Endlich sei noch einer Verbindung gedacht, die gleichfalls bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylparatoluidin entsteht.

Im überschüssigen Bromäthylen, welches von der bei der Umsetzung in den böhmischen Röhren entstandenen, in Wasser aufgenommenen Masse abdestillirt worden war, zeigten sich ziemlich grofse Mengen von Krystallblättern. Dieselben wurden mittelst Asbest vom Aethylenbromid getrennt und aus Wasser umkrystallisirt, in dem sie sich aufserordentlich leicht lösten.

Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in grofsen farblosen Tafeln, die an der Luft beständig sind. Dieselbe erwies sich als ein Salz, wahrscheinlich ein Ammonbromid. Eine Brombestimmung gab keinen Aufschluss über die Natur der Verbindung.

-0,3852 g der über Schwefelsäure *getrockneten* Verbindung gaben 0,2263 Bromsilber.

Die Untersuchung der in dieser Abhandlung erwähnten nicht vollständig erforschten Verbindungen soll fortgesetzt werden.

Aethylenbromid und Dimethylanilin.

Vollständig reines Dimethylanilin wurde von W. Athenstädt*) dargestellt durch Erhitzen von dem, aus reinem Trimethylphenylammonjodid mit Bleihydroxyd abgeschiedenen Trimethylphenylammonhydroxyd. Dasselbe destillirte, nachdem es noch einmal mit Wasserdampf übergetrieben worden war, bis zum letzten Tropfen bereits bei 189 bis 190,5°. Bei der zweiten Destillation lag der Siedepunkt zwischen 191 und 192°.

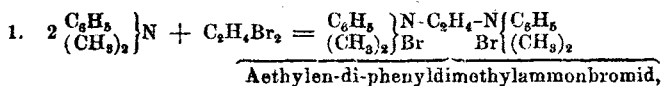
Wird Aethylenbromid und Dimethylanilin gemischt, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nach langer Zeit,

*) Dissertation, Göttingen 1883.

keine Einwirkung ein. Erst bei 60°, oder schneller etwas über 100°, wirken dieselben auf einander ein. Erhitzt man längere Zeit auf 110° oder kürzere Zeit über 110°, so entsteht eine dunkle Masse und ein mit blauer Flamme brennendes Gas entweicht. Will man diese tiefgreifende Zersetzung vermeiden, so verfährt man zweckmäßig in folgender Art.

In einem Kolben mit Steigrohr wird Äthylenbromid und Dimethylanilin (1 Mol. : 1 Mol.) auf einem Wasserbad mit stark kochendem Wasser etwa 60 Stunden lang erhitzt. Der Kolbeninhalt besteht nach dieser Zeit aus einer farblosen Krystallmasse in einer dunkelblauen Flüssigkeit. Eine Gewichtsänderung des Kolbeninhalts findet nicht statt. Die so erhaltenen Krystalle werden von der blauen Flüssigkeit getrennt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an durchaus gleichartig aussehenden Krystallen beträgt dann 50 pC., ist also eine gute, wenn die Umsetzung nach der folgenden Gleichung (1.) verläuft, die nur die Hälfte des nach dieser Vorschrift verwendeten Äthylenbromids verlangt. Die Krystalle werden zur vollständigen Reinigung so lange aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert, bis ihre wässrige Lösung mit Natronlauge keine unlösliche Abscheidung mehr giebt.

Die nachfolgende Untersuchung macht folgende Umsetzung sehr wahrscheinlich :



man erhält demnach hauptsächlich :

1) *Äthylen-di-phenyldimethylammonbromid* (Tetramethyläthylendiphenylammonbromid), $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{NBr}]_2\text{C}_2\text{H}_4$. — Dies Bromid krystallisiert aus wasserfreiem Alkohol in farblosen harten Prismen oder zarten Nadeln. Es ist an feuchter Luft zerfließlich, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in wasserfreiem Alkohol, kaum löslich in reinem Äther. Bei 200° ver-

flüchtigt es sich, wahrscheinlich unter Zersetzung. Zur Darstellung grosser Mengen dieser Verbindung kann sehr gut gereinigtes käufliches Dimethylanilin *) benutzt werden. Auch braucht man wohl nicht viel mehr als die nach Gleichung (1.) berechnete Menge Bromäthylen anzuwenden.

1. 0,35935 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3136 Bromsilber.
 2. 0,4275 g bei 110° getrocknetes Bromid aus käuflichem Dimethylanilin gaben 0,3730 Bromsilber.
 3. 0,2861 g über Schwefelsäure getrocknetes Bromid aus käuflichem Dimethylanilin gaben 0,2498 Bromsilber.
- 0,4520 g über Schwefelsäure getrocknetes, mit Dimethylanilin aus Trimethylphenylammonjodid dargestelltes Bromid gaben 0,8385 CO₂ und 0,2780 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	50,23	50,59
H	6,04	6,86
Br	37,20	1. 37,13; 2. 37,12; 3. 37,15.

2) *Aethylen-di-phenyldimethylammonhydroxyd* (Tetramethyläthylendiphenylammonhydroxyd), $[C_6H_5(CH_3)_2N.OH]_2C_2H_4$. — Dies Hydroxyd wird in reinem Zustand aus dem Chlorid durch Kochen mit Bleihydroxyd erhalten. Beim Einengen der filtrirten Lösung auf dem Wasserbade bleibt schliesslich ein scharf riechendes braunes Oel zurück, welches langsam krystallinisch erstarrt.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, die wässrige Lösung hat einen bitteren Geschmack und zieht Kohlendioxyd an.

3) *Aethylen-di-phenyldimethylammoncarbonat* entsteht

*) Das käufliche Dimethylanilin wird zur Reinigung zuerst mit Wasserdampf überdestillirt. Das vom Wasser abgehobene, mit Kalistangen getrocknete Destillat bringt man dann in der Kälte zum Krystallisiren. Der so entstehende, mit Flüssigkeit durchtränkte Krystallkuchen wird hierauf durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit, die Krystalle werden wieder geschmolzen und mit der verflüssigten Masse wird das Erstarrenlassen und Absaugen wiederholt.

beim Kochen der wässrigen Chloridlösung mit Silbercarbonat und Eintrocknen der filtrirten Lösung. Dasselbe bildet eine krystallinische Masse. Die wässrige Lösung des Carbonats erleidet beim Kochen keine Zersetzung. Wird es der trockenen Destillation unterworfen, so entweicht ein Oel, welches mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt ein salzsaures Platinchloriddoppelsalz giebt, das dem Aussehen und seinem Platingehalt nach für Dimethylanilin gehalten werden kann.

0,3982 g des Platinsalzes gaben 0,1162 Pt.

0,30315 g ,	"	"	0,0882 "
	Berechnet		Gefunden
Pt	29,83		29,18; 29,09.

Es bleibt nicht ausgeschlossen, daß hier auch $[(C_6H_5)(CH_3)N]_2C_2H_4$ entsteht. Weniger wahrscheinlich erscheint die Annahme, daß eine genauere Prüfung des bisher nur in geringer Menge erhaltenen Oeles feststellen wird, daß es überhaupt nicht Dimethylanilin, sondern das $(C_6H_5.CH_3N)_2C_2H_4$ ist, welches man analytisch vom Dimethylanilin nicht unterscheiden kann.

4) *Das Chlorid*, $(C_6H_5(CH_3)_2NCl)_2C_2H_4$. — Das Salz wird durch Zersetzung des Quecksilberchloriddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die abfiltrirte eingetrocknete Verbindung krystallisirt aus wasserfreiem Alkohol in derben farblosen Prismen. Es ist in Wasser zerfließlich, auch in Alkohol leicht löslich.

0,3915 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3364 Chlorsilber.

0,6237 g " " " " 0,5384 "

0,4446 g " " " " bei 5° u. 725,8 mm

Druck 29,6 cbem N.

	Berechnet	Gefunden
N	8,21	7,77
Cl	20,82	21,25; 21,35.

5) *Die Platinchloridverbindung*, $[(C_6H_5(CH_3)_2NCl)_2C_2H_4]PtCl_4$. — Aus einer starken wässrigen Lösung des Chlorids fällt mit Platinchloridlösung sogleich diese

Platinchloridverbindung als ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in derben rothbraunen Krystallen.

100 cchem der gesättigten wässerigen Lösung bei 7,4° enthalten I. 0,24715 und II. 0,2468 g Salz; also 1 Th. des Salzes löst sich in 404,8 Th. Wasser bei 7,4°.

0,46785 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1330 Pt.

0,9152 g bei 110° getrocknet gaben 0,2565 Pt.

0,8470 g ebenso gaben mit Natriumamalgam zerlegt 1,0568 Chlorsilber.

0,7972 g ebenso gaben bei 15° und 750 mm D. 36,75 cchem N.

0,7210 g " " " 16° " 747,8 mm D. 32,8 cchem N.

0,6292 g " " 0,7177 CO₂ und 0,2477 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	31,89	31,1
H	3,88	4,87
N	4,13	5,32; 5,21
Cl	31,44	30,86
Pt	28,68	28,42; 28,02
	99,97.	

6) *Die Quecksilberchloridverbindung,*

$[(C_6H_5(CH_2)_2NCl)_2C_2H_4]_2 \cdot (HgCl_2)_3$. — Dies Doppelsalz wird als weißer krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung des Chlorids mit gesättigter Quecksilberchloridlösung versetzt. Aus der kochend gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in farblosen großen Nadeln aus, die in heißem Wasser ziemlich schwer, in kaltem kaum löslich sind. Das Salz schmilzt unter Blaufärbung, also wohl unter Zersetzung zwischen 174 und 175°.

100 Th. der kalt gesättigten Lösung enthalten bei 6,2° 0,800 Th. Salz.

100 Th. der kochend gesättigten und wieder erkalteten Lösung enthalten bei 6,2° 0,329 Th. Salz.

1 Th. Salz löst sich daher bei 6,2° in 317,9 Th. Wasser.

0,3739 g bei 110° getrocknet gaben 0,1736 HgS.

1,1345 g " 110° " " 0,5347 "

0,3466 g bei 110° getrocknet gaben (mit Natriumamalgam u. s. w.)
0,3355 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	23,74	23,94
Hg	40,13	40,02; 40,63.

Dies Salz läßt sich leicht reinigen und wird daher zweckmäßig als Ausgangsverbindung benutzt.

7) *Das Jodid*, $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}_2\text{H}_4$. — Zur Darstellung des Jodids versetzt man die wässrige Lösung des Hydroxyds mit Jodwasserstoffsäure, trocknet die Salzlösung ein, wäscht den Rückstand mit Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in verdünnter Jodwasserstoffsäure, noch schwerer in starkem Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in fettglänzenden, nicht gut ausgebildeten großen farblosen Blättern. In Aether ist das Salz unlöslich. Durch Kochen mit ziemlich starker Kalilauge wird es nicht verändert, sondern krystallisirt aus der Lauge *unverändert* aus. Beim anhaltenden Kochen mit einer Kalilauge, aus einem Theile festem Kaliumhydroxyd und einem Theile Wasser, werden die Krystalle des Jodids in ein nicht erstarrendes, nach Dimethylanilin riechendes Oel verwandelt.

10 cem einer bei 8,2° gesättigten *alkoholischen* Lösung enthielten
I. 0,2144; II. 0,2161 g Jodid.

1 Th. vom Jodid löst sich daher bei 8,2° in 46,4 Th. Alkohol.

0,5858 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,5279 Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	48,37	48,67.

8) *Das Pyrochromat*, $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}_2\text{H}_4[\text{Cr}_2\text{O}_7]$. — Das Salz wird aus einer Kaliumpyrochromatlösung mit überschüssiger Chloridlösung erhalten. Aus der nicht zu dünnen Lösung krystallisiren bald lange ziegelrothe Nadelbüschel oder derbe Krystalle aus. Das Pyrochromat ist in heißem Wasser leicht, sehr viel weniger leicht in kaltem Wasser löslich.

1 Th. Salz löst sich etwa in 75 Th. kalten Wassers. Das Salz zersetzt sich an der Luft bereits bei 130°; im engen Schmelzröhrchen schmilzt es bei 190° und zersetzt sich bei 192°.

0,7359 g bei 70° getr. gaben 0,23495 Cr₂O₃.

0,93095 g gaben erhitzt 0,29165 Cr₂O₃.

0,6115 g über Schwefels. getr. gaben 1,0023 CO₂ und 0,34955 H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
C	44,37	44,70	—
H	5,34	6,35	—
Cr	21,52	21,82	21,48.

9) *Das Pikrat*, [(C₆H₅(CH₃)₂N)₂C₂H₄][C₆H₂(NO₂)₃O]₂. —

Diese Verbindung erhält man beim anhaltenden Kochen von überschüssiger Chloridlösung mit Kaliumpikratlösung; oder durch Erhitzen von unzureichender Menge Pikrinsäurelösung und der Lösung des Hydroxyds der Ammonbase. Das zunächst als ein langsam erstarrendes Oel ausfallende Pikrat wird dann aus warmem Alkohol (in welchem das Kaliumpikrat kaum löslich ist) wiederholt umkrystallisirt.

Das Salz bildet gelbe feine Nadelmassen, die oft ziemlich plötzlich in derbe Nadeln übergehen. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich, noch weniger löslich in kaltem Wasser. Das Salz schmilzt ohne Zersetzung bei 124°.

0,2884 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 5,8° und 751 mm Druck 38 cbcm N.

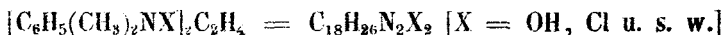
0,5659 g gaben 1,0293 CO₂ und 0,2437 H₂O.

0,5301 g " 0,9603 " " 0,22905 "

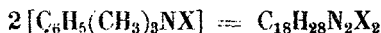
0,2719 g " 0,50035 " " 0,1338 "

	Berechnet	Gefunden		
C	49,57	49,60	49,40	50,18
H	4,13	4,78	4,80	5,46
N	15,42	15,86	—	—

Da die Formeln der Salze der Ammonbase :



und die Formeln von zwei Moleculen der entsprechenden Salze des Trimethylphenylammoniums :



sich nur um zwei Wasserstoffatome von einander unterscheiden, und die Salze voraussichtlich auch ein sehr gleichartiges

Verhalten zeigen werden, so mußte man diese analytisch meist nicht zu unterscheidenden Verbindungen einer genauen Vergleichung unterziehen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst reines Dimethylanilin durch wiederholtes Ausfrieren und Beseitigen des flüssig bleibenden Theils hergestellt; die gereinigte Basis wurde dann mit Jodmethyl vereint und das so gebildete Ammonjodid umkrystallisirt. Dies Ammonjodid diente als Ausgangsverbindung für die übrigen Salze. Die sorgfältig gereinigten Trimethylphenylammonsalze analysirte man und bestimmte ihre Löslichkeit unter gleichen Verhältnissen wie die der Aethylen-diphenyldimethylammonsalze.

Folgende Uebersicht zeigt die Unterschiede :

	Aussehen	Schmpt.	1 Th. löst sich
1) Quecksilberchloridverbind. [(C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ NCl) ₂ C ₂ H ₄] ₂ [HgCl ₂] ₂	Aus Wasser farblose Nadeln	174-175°	bei 6,2° in 317,9 Th. H ₂ O
2) C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ NCl, HgCl ₂	Aus Wasser farblose Nadeln	186-188°	bei 6,2° in 275,4 Th. H ₂ O
1) Platinchloridverbindungen [(C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ NCl) ₂ C ₂ H ₄] ₂ PtCl ₄	Aus Wasser gelbrothe Nadeln	—	bei 7,4° in 404,8 Th. H ₂ O
2) [C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ NCl] ₂ PtCl ₄	Aus Wasser gelbrothe Nadeln	—	bei 7,4° in 304,9 Th. H ₂ O
1) Jodid (C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ NJ) ₂ C ₂ H ₄	Aus Alkohol farblose Kry- stallblätter	—	bei 8,2° in 46,4 Th. Alkohol
2) C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ NJ	Aus Alkohol farblose Kry- stallblätter	—	bei 8,2° in 45,5 Th. Alkohol
1) Pyrochromat [(C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ NCl) ₂ C ₂ H ₄] ₂ Cr ₂ O ₇	Aus Wasser ziegelrothe Nadeln	190°	in weniger als 75 Th. kalten Wassers
2) [C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ N] ₂ Cr ₂ O ₇ [nach Lauth *)]	Aus Wasser ziegelrothe Nadeln	—	in etwa 200 Th. kalten Wassers, nach Lauth

*) Bull. de l. soc. chim. d. Paris 7, 448.

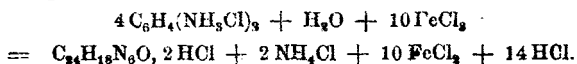
Bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylanilin konnte bisher neben dem Bromid der Ammonbase $[C_6H_5(CH_3)_2NBr]_2C_2H_4$ nur noch die Schoop'sche, bei 52 bis 53° schmelzende Aminbase beobachtet werden.

Einwirkung von Eisenchlorid auf Orthophenylendiamin;

von *Friedrich Wiesinger.*

Die nachfolgenden Versuche wurden bereits vor längerer Zeit auf Veranlassung von Dr. Rudolf und im Anschluss an die Mittheilung in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2211 im Göttinger Laboratorium ausgeführt *).

Mischt man zu einer erwärmten, ziemlich gesättigten Lösung von salzsaurem Orthophenylendiamin eine nicht zu gesättigte Lösung von Eisenchlorid, so sieht man bald schöne, lange, rubinrothe Nadeln die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Die Krystalle bestehen aus dem salzsauren Salz einer Basis, das in folgender Weise sich bildet :



Zur Herstellung dieses Salzes würde man also die Bestandtheile am zweckmäfsigsten nach dieser Gleichung zusammengeneben.

Das so gewonnene Salz ist bereits von Griefs **) beobachtet, aber nicht untersucht worden. Dieser Forscher schreibt über dasselbe ***) : „Versetzt man die salzsaure

*) Dissertation, Göttingen 1882.

) Journ. f. prakt. Chem. **3, 143.

***) Daselbst **5**, 202.