

	Gefunden.				Berechnet.	
	I.	II.	III.	IV.		
Be	1.75	—	—	—	Be	9.4 1.99
Pd	—	22.26	22.34	—	Pd	106 22.44
Cl	—	44.68	44.58	—	Cl ₆	213 45.09
H ₂ O	—	—	—	30.70	8H ₂ O	144 30.48
						100.00.

Das Beryllium-Palladiumchlorid ist demnach analog dem Beryllium-Platinchlorid zusammengesetzt, was ja schon die gleiche Krystallgestalt beider Salze voraussehen liess.

Wien, Laboratorium des Prof. Ludwig, 6. Januar 1874.

11. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 11. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In zwei früheren Mittheilungen habe ich einige Versuche über die Einwirkung der Jodide der Alkoholradicale auf alkalische Lösungen von Amidobenzoësäure und Amidoanissäure beschrieben. Ich habe nunmehr auch das Studium des Verhaltens dieser Jodide gegen aromatische Diamidosäuren in Angriff genommen, und zwar habe ich zunächst Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure (durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure erhalten) einwirken lassen. Es hat sich ergeben, dass auch bei dieser Reaction, je nach den Mengenhältnissen, in welchen man diese Körper zusammenbringt, Substitutionsprodukte von verschiedener Zusammensetzung entstehen. Ueber eins dieser Substitutionsprodukte, und zwar über dasjenige, welches sich als sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure betrachten lässt, und welches besonders interessant ist, möchte ich in dem Nachstehenden einige kurze Angaben machen. Die Darstellung desselben geschieht in folgender Weise: Diamidobenzoësäure wird mit beiläufig der zehnfachen Menge Methylalkohol übergossen und darauf doppelt so viel sehr starke Kalilauge zugesetzt, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist. Wird nun die entstandene Lösung mit Jodmethyl, im Verhältniss von 6 Atomen desselben auf 1 Atom Diamidobenzoësäure, vermischt und darauf sich selbst überlassen, so bemerkt man alsbald eine mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbundene Einwirkung, und in Folge davon wird die anfangs stark alkalische Reaction der Flüssigkeit in eine entschieden saure umgewandelt. Man fügt nun auf's Neue Kalilauge zu, und zwar auf einmal nicht mehr als halb so viel, als bereits verbraucht wurde, wartet wiederum das Eintreten der sauren Reaction ab und fährt dann in dieser Weise fort, bis schliesslich nach

24stündigem Stehen die alkalische Reaction der Flüssigkeit, auch selbst nach einem erneuten Zusatz von Jodmethyl, nicht wieder verschwindet. Wird nun von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirt und nach dem Abdestilliren des Methylalkohols der hinterbleibende Rückstand mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure versetzt, so erstarrt derselbe zu einer Masse weisser Krystalle. Nach vollständigem Erkalten bringt man die Krystalle auf ein Filter und befreit sie durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser von dem noch beigemengten Jodkalium. Die so erhaltene Verbindung besteht aus dem jodwasserstoffsäuren Salz der gesuchten sechsfach methylyrten Diamidobenzoësäure, jedoch in der Regel noch gemengt mit einer geringen Menge einer zweiten Jodverbindung, welch' letztere sich leicht auf die Weise entfernen lässt, dass man das Gemisch wiederholt mit Alkohol auskocht, worin die jodwasserstoffsäure, sechsfach methylyrte Diamidobenzoësäure nur sehr wenig, die andere Verbindung aber leicht löslich ist¹⁾.

Sechsfach methylyrte Diamidobenzoësäure im freien
Zustande $C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2$.

Ich möchte sofort erwähnen, dass diese Verbindung durchaus keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, sondern dass sie sich im Gegentheil wie eine stark alkalische Base verhält. Aus diesem Grunde gelingt es auch nicht, sie nach Art anderer Amidosäuren aus ihrer vorher erwähnten Jodwasserstoffsäure-Verbindung abzuscheiden, und auch selbst durch Einwirkung von Bleioxydhydrat kann dieses nicht bewerkstelligt werden. Behandelt man aber das jodwasserstoffsäure Salz in mässig concentrirter wässriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird ihm die Jodwasserstoffsäure leicht entzogen, und beim Eindampfen der filtrirten wässrigen Lösung hinterbleibt die freie sechsfach methylyrte Diamidobenzoësäure als eine aus zarten weissen Blättchen bestehende, sehr hygroskopische Krystallmasse. Wie schon erwähnt, ist dieselbe durch stark alkalische Eigenschaften ausgezeichnet; in der That verhält sich ihre wässrige Lösung ganz, wie eine solche von Kalihydrat. Sie zeigt wie diese eine äusserst stark alkalische Reaction, zieht mit Begierde Kohlensäure an, ist schlüpfrig anzufühlen, zerstört die Epidermis und fällt Metalloxyde aus ihren Lösungen. In Folge dieser auffallenden Eigenschaften der sechsfach methylyrten Diamidobenzoësäure habe ich auch auf ihre Analyse bisher verzichten müssen; jedoch habe ich die Zusammensetzung aller der im Nachstehenden beschriebenen Salze analytisch ermittelt, weshalb auch wohl die Richtigkeit der oben für die freie Verbindung aufgestellten Formel nicht zu bezweifeln sein möchte.

¹⁾ Ueber diese zweite Jodverbindung werde ich später berichten.

Jodwasserstoffsäure sechsfach methylyrte Diamidobenzoë-
säure $C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2, 2 HJ + H_2 O$.

Dieses auf die vorher beschriebene Weise erhaltene Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber und auch selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich und krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder Blättchen. Sein Krystallwasser wird auch bei 110° noch nicht ausgetrieben; in höherer Temperatur aber tritt eine tiefer eingreifende Zersetzung ein. Wird zu seiner wässrigen Lösung eine Lösung von Jod in Jodkalium gefügt, so scheidet sich sofort ein in feinen braungelben Nadeln krystallisirendes Hyperbromid ab, dessen Zusammensetzung ich jedoch noch nicht ermittelt habe.

Salzsäure sechsfach methylyrte Diamidobenzoësäure
 $C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2, 2 HCl + 4 H_2 O$.

Man erhält dieses Salz entweder durch Auflösen der freien Base in Salzsäure oder einfacher dadurch, dass man die wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure-Verbindung mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt. Es krystallisirt in kleinen weissen glänzenden sechsseitigen Blättchen, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind, schwer löslich dagegen in heissem Alkohol und sehr schwer in kaltem. Sein Krystallwasser wird schon bei 100° leicht und vollständig abgegeben.

Kohlensäure sechsfach methylyrte Diamidobenzoësäure.

Dieses Salz wurde durch wechselseitige Umsetzung der jodwasserstoffsäuren Verbindung mit kohlensaurem Silber dargestellt und der nach dem Eindampfen der filtrirten wässrigen Lösung erhaltene Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in weissen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen, die eine stark alkalische Reaction zeigen. Einer Krystallwasser- und einer Kohlensäurebestimmung gemäss ist es nach der Formel

$C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2, CH_2 O_3 + 3 H_2 O$
zusammengesetzt.

Platindoppelsalz

$C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2, 2 HCl, PtCl_4, + H_2 O$.

Versetzt man die selbst sehr verdünnte wässrige Lösung der salzsauren sechsfach methylyrten Diamidobenzoësäure mit Platinchlorid, so scheidet sich dieses Doppelsalz in sehr kleinen hellgelben, in der Regel sternförmig gruppirten Blättchen aus.

Bezüglich der Zersetzungsprodukte und der rationellen Constitution der sechsfach methylyrten Diamidobenzoësäure gedenke ich bei einer anderen Gelegenheit etwas Näheres mittheilen zu können. Schliesslich bemerke ich noch, dass ich eben daran bin, auch die Einwirkung von Jodmethyl auf die von Salkowski entdeckte Paratriamidobenzoësäure zu untersuchen.