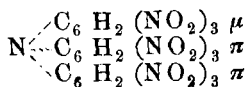


Ich bin damit beschäftigt, noch andere Metallsalze dieser Klasse von Verbindungen zu untersuchen. Mit Hilfe einer derselben, des Natriumdipikrylamins, habe ich durch Einwirkung von Pikrylchlorid die tertiäre Verbindung:



erhalten, worüber ich baldigst berichten zu können hoffe.

361. Julie Lermontoff: Ueber das Verhalten des Methylenjodids gegen einige Amine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXVI.)

Angesichts der zahlreichen Lücken in der Geschichte der Methylenverbindungen schien es mir von Interesse, das Studium des Verhalten des Methylenjodids gegen Amine aufzunehmen. Die Ergebnisse einiger von mir in dieser Richtung angestellten, aber noch nicht vollendeten Versuche erlaube ich mir gleichwohl am Schluss des Semesters schon heute der Gesellschaft vorzulegen.

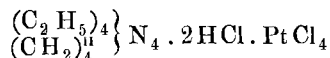
Einwirkung von Aethylamin auf Methylenjodid.

Reines Aethylamin, aus Diäthylamid gewonnen, wurde in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° digerirt. Nach einigen Stunden war das Methylenjodid vollkommen verschwunden, und in dem Alkohol war neben dem jodwasserstoffsäuren Salze des Aethylamins das Salz einer anderen schwerflüchtigen Base gelöst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Salzgemenge mit Kaliumhydrat im Wasserbade erwärmt, wobei das leichtflüchtige Aethylamin abdestillirte, während die schwerflüchtige Base als Oelschicht auf dem wässerigen Alkali oben aufschwamm. Diese Base wurde nun in Aether aufgenommen, nach dessen Verdunsten sie als eine dickflüssige, schwach braun gefärbte Flüssigkeit zurückblieb. Die ölarartige Substanz löst sich mit der grössten Leichtigkeit in allen Säuren, giebt jedoch keine krystallisirbaren Verbindungen. Die eingedampfte salzsaure Lösung liefert aber mit Platinchlorid ein in Wasser schwer lösliches Platinsalz, welches leider ebenfalls vollkommen amorph ist, aber grosse Beständigkeit zeigt und sich ohne Zusetzung bei 100° trocknen lässt.

Die Analyse dieses Salzes ergab 23.08 pCt. Kohlenstoff, 4.8 pCt. Wasserstoff und 30.19 pCt. Platin. Die hier angeführten Zahlen stimmen annähernd auf eine von der Theorie angezeigte Verbindung,

die zu dem von Butlerow¹⁾ entdeckten Hexamethylenamin in sehr naher Beziehung stehen würde.

Eine Verbindung von der Formel



verlangt nämlich 22.48 pCt. Kohlenstoff, 4.68 pCt. Wasserstoff und 30.8 pCt. Platin. Die Eigenschaften dieser von mir erhaltenen Verbindung sind aber denen des Hexamethylenamins nicht ähnlich; während dieses fest und krystallinisch ist, und sich mit einem Mol. Chlorwasserstoffsäure verbindet, ist die hier in Rede stehende Base flüssig und vereinigt sich mit zwei Mol. Salzsäure.

Da diese Substanz anders als in dem Platinsalze nicht fassbar war, und eine Reinigung in Form dieses Salzes einen grossen Aufwand an Material in Anspruch genommen haben würde, so habe ich für den Augenblick auf die weitere Untersuchung dieser Base verzichten müssen. Ich lasse es daher dahingestellt, ob hier wirklich das in der Formel angedeutete Teträthyl-Tetramethylen-Tetramin vorliegt, behalte mir aber vor, in der Kürze auf diese Frage zurückzukommen.

Angesichts der nicht gerade erfreulichen Resultate, welche durch Einwirkung von Aethylamin erzielt wurden, hab' ich es vorläufig unterlassen, den entsprechenden Versuch mit Diäthylamin anzustellen, und mich alsbald dem Studium des Verhaltens des Triäthylamins gegen Methylenjodid zugewendet, welches denn auch schnell zu glatten und unzweideutigen Ergebnissen geführt hat.

Einwirkung von Triäthylamin auf Methylenjodid.

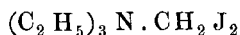
Erhitzt man Triäthylamin in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren auf 100^o, so findet nach einiger Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch Zusatz von Alkali in unverändertem Zustande wieder ausgeschieden, zeigen also das Verhalten eines quartären Jodids. Einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, stellt sich dieser Körper in schönen farblosen quadratischen Tafeln dar, die leicht von beträchtlicher Grösse erhalten werden können.

Zwei Jodbestimmungen zeigten, dass diese Krystalle nichts anders als eine directe Verbindung von 1 Mol. Methylenjodid mit 1 Mol. Triäthylamin sind.

Die erste Bestimmung ergab 34.18 pCt. Jod, die zweite 34.35 pCt. Jod.

Unter der Voraussetzung, dass nur die Hälfte des Jods gefällt war, verlangt die Formel

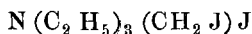
¹⁾ Butlerow, Ann. Chem. Pharm. CXV, 322



34.46 pCt. Jod.

Gelegentlich seiner ausführlichen Arbeit über die Einwirkung von Bromäthylen auf Stickstoff sowohl, wie auf Phosphor- und Arsenbasen, theilt Hr. Prof. Hofmann mit, dass sich auch Methylenjodid und Trimethylamin direct mit einander vereinigen. Nach den eben angeführten Versuchen verhält sich aber das Triäthylamin dem Trimethylamin vollkommen analog. Die Reaction ist eine ganz glatte; eine Abspaltung von Jodwasserstoffsäure, durch welche unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsäurem Triäthylamin anderweitige Producte entstehen könnten, findet nicht statt. Ich erwähne dieses ausdrücklich, da eine derartige secundäre Reaction in der oben erwähnten Arbeit bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthylamin beobachtet worden ist, bei welcher Reaction, unter Abspaltung von Bromvinyl ganz beträchtliche Mengen von bromwasserstoffsäurem Triäthylamin entstehen.

Im Sinne der von Hrn. Prof. Hofmann früher mitgetheilten Betrachtungen muss die directe Verbindung des Methylenjodids mit Triäthylamin als das Jodid einer jodhaltigen Base von der Formel



angesehen werden. Dieser Auffassung entsprechend wurde denn auch, wie bereits bemerkt, aus dieser Verbindung durch salpetersaures Silber nur die Hälfte des darin enthaltenen Jods gefällt. Mit Chlorsilber setzt sich das Salz ebenfalls in der Weise um, dass nur das eine Jodatom durch Chlor ersetzt wird.

Ein Theil des schönen quartären Jodids wurde in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber erwärmt, wobei die Umsetzung mit grosser Leichtigkeit erfolgte. Als die vom Chlorsilber abfiltrirte und auf ein kleines Volum eingedampfte Flüssigkeit mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel ein in prachtvollen Octaedern krystallisirendes, jedoch in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz. Dieses Platinsalz lässt sich leicht in messbar grossen Krystallen erhalten, wenn man eine Mischung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit einem Ueberschusse von Platinchlorid auf dem Wasserbade eindampft, und dann vorsichtig ein mässiges Volum Alkohol auf der Lösung schichtet.

Die Analyse lieferte genau die für das Platinsalz



erforderlichen Werthe.

Die erste Bestimmung gab 22.3 pCt., die zweite 22.06 pCt. Platin.

Die Theorie verlangt 22.7 pCt.

Ich versuchte nun durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd das im Radical befindliche Jodatome zu eliminiren, aber auch

durch anhaltend fortgesetztes Sieden wollte es mir nicht gelingen, die jodfreie Base zu erhalten.

Das nach längerer Digestion mit Silberoxyd dargestellte Platinsalz lieferte genau dieselben Zahlen (22.1 pCt. Platin) wie das nach dem Behandeln mit Chlorsilber gewonnene.

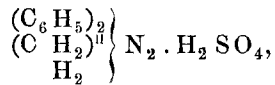
Einwirkung des Anilins auf Methylenjodid.

Anilin und Methylenjodid wirken in der Kälte nicht aufeinander ein, aber schon bei gelinder Temperaturerhöhung tritt eine so lebhaft Reaction ein, dass die ganze Masse ins Sieden kommt, und nach einigen Augenblicken zu einem dicken Krystallbrei erstarrt.

Wenn man in etwas grösserem Maassstabe arbeitet, thut man gut, das Methylenjodid in das im Wasserbade auf die nöthige Temperatur erwärmte Anilin tropfenweise einfließen zu lassen, denn sonst läuft man Gefahr, in Folge der starken Reaction den ganzen Inhalt des Gefässes herausgeschleudert zu sehen. Ich habe die Operation mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln in einer Retorte, die mit Rückflusskühler versehen war, und in siedendes Wasser tauchte, ausgeführt. Die entstandene Krystallmasse wurde dann mit Wasser angefeuchtet und in üblicher Weise mit Wasserdämpfen destillirt, um etwa unverändert gebliebenes Methylenjodid und Anilin zu entfernen. Die wässrige Lösung der zurückgebliebenen Salze wurde alsdann mit Alkali versetzt und von Neuem mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen. Auf diese Weise ging das freigewordene Anilin über, während im Kolben eine ölartige Substanz zurückblieb, welche so dickflüssig war, dass ich erwartete, sie würde beim Erkalten zu einer festen Masse erstarren. Diese Erwartung ist indessen getäuscht worden, denn auch nach wochenlangem Stehen unter dem Recipienten der Luftpumpe ist die Base flüssig geblieben. Zur weiteren Untersuchung wurde sie noch warm von der alkalischen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, da bei der Beschaffenheit des Körpers an eine Reinigung durch Destillation nicht zu denken war.

Der durch Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin entstehende Körper hat die Eigenschaften einer entschiedenen Base; er löst sich mit Leichtigkeit in allen Säuren, bildet aber im Allgemeinen keine krystallisirenden Verbindungen. Das Sulfat, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, lässt sich aber mit Alkohol als schwach krystallisirender Niederschlag ausfällen. Um eine gewisse Garantie für die Reinheit der Base zu haben, wurde das Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol dreimal wiederholt. Erst dann wurde das Sulfat analysirt.

Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel



welche folgende Werthe verlangt:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C ₁₃	156	52.70	52.70	—	—
H ₁₆	16	5.41	5.84	—	—
N ₂	28	9.46	—	—	—
S	32	10.81	—	10.87	10.91
O ₄	64	21.62	—	—	—
	296	100.00.			

Es war also nicht zu bezweifeln, dass hier ein Methylendiphenyldiamin entstanden war.

Diese Verbindung hat in ihren Eigenschaften mit der von Hrn. Prof. Hofmann durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin dargestellten, schön krystallischen Base nicht die geringste Aehnlichkeit, sie gleicht aber in ihrem Verhalten vollkommen den isomeren Basen, die Hugo Schiff zuerst durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Anilin und später aus Aethylidenchlorid und Anilin gewonnen hat. Die Uebereinstimmung der Eigenschaften der von mir dargestellten Base und der von Schiff erhaltenen scheint zu der Annahme zu berechtigen, dass das Methylenjodid hier als eine Aldehydverbindung gewirkt hat, wie dies anders auch nicht zu erwarten war, da in dem Methylidenjodid beide Jodatome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein müssen.

Aus dem durch wiederholtes Ausfällen gereinigten Sulfat wurde die Base nochmals freigemacht, wobei sie aber ihre ursprünglichen Eigenschaften ganz unverändert behalten hatte.

Lässt man Methylenjodid auf Anilin in der Weise einwirken, dass ersteres im Ueberschusse vorhanden ist, so erhält man einen basischen Körper von ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie das Methylendiphenyldiamin, welcher sich aber von letzterem dadurch unterscheidet, dass sein Sulfat aus wässriger Lösung durch Alkohol nicht gefällt wird. Da diese Substanz keine krystallisirbare Verbindungen lieferte, so habe ich von ihrer weiteren Untersuchung Abstand nehmen müssen. Vermuthlich wird sich aber diese Verbindung als Dimethylendiphenyldiamin erweisen.

In der Hoffnung zu krystallinischen, für die Analyse besser geeigneten Verbindungen zu gelangen, habe ich Jodmethyl auf das Methylendiphenyldiamin einwirken lassen, allein ohne den erwünschten Erfolg. Stets bildeten sich ölige Producte, die zur Analyse nicht einladend waren.

Versuche, Methylenjodid auf Aethylanilin und Diäthylanilin einwirken zu lassen, hatten keinen bessern Erfolg; in beiden Fällen entstanden klebrige, dickflüssige Producte, die zu einer eingehenden Untersuchung nicht geeignet waren.

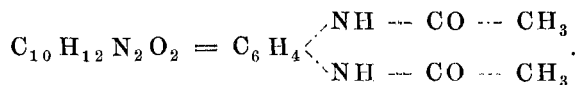
Von besonderem Interesse erschien mir das Studium der Einwirkung von Methylenjodid auf tertiäre aromatische Basen zu sein; es konnten hier, ähnlich wie bei den tertiären Basen der Fettreihe, jodhaltige, quartäre, aromatische Verbindungen entstehen. Es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen derartige Substanzen auftreten, so dass es für den Augenblick zweifelhaft bleiben muss, ob die Gruppe der aromatischen Verbindungen überhaupt jodhaltige quartäre Glieder aufzuweisen hat.

362. G. A. Barbaglia: Ueber einige Derivate des α -Phenylendiamins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXVII.)

Das für die folgenden Versuche angewandte Phenylendiamin war aus dem Rohrmateriale dargestellt, welches aus der Fabrik des Hrn. J. W. Weiler in Köln stammt und über welches Hr. Prof. Hofmann¹⁾ der Gesellschaft vor Kurzem Mittheilung gemacht hat.

Ich habe zunächst versucht, eine dem bereits bekannten Nitrophenylendiamin isomere Verbindung durch directe Nitrirung der Base darzustellen. Für diesen Versuch musste zunächst die Acetoverbindung erhalten werden. Zu dem Ende wurde Phenylendiamin (1 Mol.) mit Eisessig (2½ Mol.) in einem mit Rückflussapparat versehenen Kolben so lange im Sieden erhalten, bis die Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte, und dann in heisses Wasser gegossen. Bald, und noch mehr nach dem Erkalten, schieden sich etwas roth gefärbte Krystalle ab, welche von der Flüssigkeit getrennt, und vier mal aus einer Mischung von gleichen Vol. Wasser und Alkohol umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle sind fast farblose kleine, harte, bei 191° schmelzende Prismen, in kaltem Wasser wenig, aber in warmem Wasser und in Alkohol leichter löslich. Sie erwiesen sich als reines Diacetophenylendiamin, von der Formel:



Die Analyse gab die folgenden Resultate:

¹⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 812.