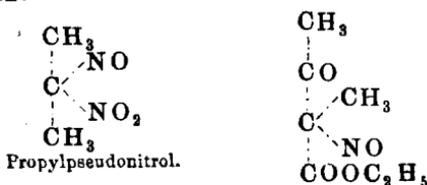


sinkt. in Alkalien löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, welche beim Ansäuern verschwindet. Krystallisirte Salze habe ich noch nicht erhalten. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Verbindung unter Bildung eines im Aether löslichen, krystallisirten Körpers gespalten. Mit Phenol und conc. Schwefelsäure giebt sie sogleich eine tief orange-rotte Lösung, aus welcher Wasser goldgelbe Flocken fällt.

Von Interesse wird es sein, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Methyl- oder Aethylacetessigäther zu studiren. Wie die secundären Nitrokörper mit salpetriger Säure Pseudonitrole (Nitroso-substitutionsprodukte) geben, so werden höchst wahrscheinlich die secundären Acetessigester den Pseudonitrolen vergleichbare Nitrosoderivate erzeugen:



Die Spaltung derartiger Körper im Sinne der von Wislicenus in seinen schönen Untersuchungen über Acetessigester gegebenen Reactionen stellt allgemeinere Wege zur Gewinnung von Nitrosokörpern der Fettreihe in Aussicht.

Die Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Acetessigester beabsichtigen ich gemeinsam mit Hrn. Züblin fortzuführen.

529. W. Michler und A. Gradmann: Zur Kenntniss des Dimethylanilins.

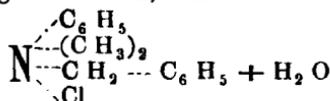
(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Vor einem Jahre theilten wir gelegentlich die Beobachtung mit¹⁾, dass Chlorbenzyl und Dimethylanilin sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer krystallinischen Masse verbinden. Die nähere Verfolgung dieses Processes unternahmen wir, um zu prüfen, ob das Chlorbenzyl, wie nach unseren Versuchen das Benzoylchlorid, direct in den Benzolkern des Dimethylanilins eingreift oder ob zuvor ein Ammoniumchlorid entsteht. Wir konnten die so angedeuteten isomeren Verbindungen beide rein erhalten. In der Kälte entsteht ein Ammoniumsalz, in der Hitze das Salz einer flüchtigen Base. Werden gleiche Moleküle Chlorbenzyl und Dimethylanilin vermischt, so verwandelt sich das Gemenge nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in eine feste Krystallmasse. Durch Waschen mit Aether lässt sich leicht das

¹⁾ Diese Berichte IX, 1915.

derselben anhaftende Dimethylanilin und Chlorbenzyl entfernen und man erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol die neue Verbindung leicht in schönen, tafelförmigen Krystallen. Dieselbe zeigt hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens die Eigenschaften eines Ammoniumchlorids; mit Silbernitrat giebt sie eine Fällung von Chlorsilber und wird durch Alkalien nicht zersetzt.

Die Analysen gaben Zahlen, welche für die Formel

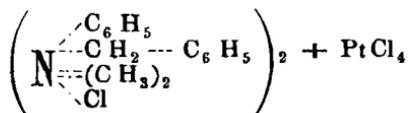


stimmen und nach welchen die Verbindung als Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid zu bezeichnen ist.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.79 pCt.	68.45 pCt.
H	7.53 -	7.84 -
Cl	13.37 -	13.16 und 13.27 pCt.

Der Körper löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist dagegen in Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° C. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz.

Mit Platinchlorid erhält man aus der wässrigen Lösung einen hellgelb gefärbten, pulverigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht.

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	23.71 pCt.	23.64 pCt.

Verhalten des Dimethylphenylbenzylammoniumchlorids bei der Destillation.

Auch diese Verbindung zeigt die Eigenschaft der Ammoniumchloride beim Erhitzen in ihre Componenten zu zerfallen. Bei der trockenen Destillation wurde ein öliges Destillat erhalten; dasselbe wurde mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein Theil desselben löste. Der in Salzsäure unlösliche Theil wurde in Aether gelöst und destillirt und erwies sich als Chlorbenzyl. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid ein Doppelsalz, dessen Zusammensetzung der des salzsauren Dimethylanilins mit Platinchlorid entsprach.

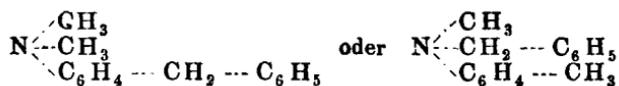
Verhalten des Dimethylphenylbenzylammoniumchlorids bei höherer Temperatur unter Druck.

A. W. Hofmann hat beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid im geschlossenen Rohr die Bildung flüchtiger Basen beob-

achtet, welche durch Wanderung der Methylgruppe entstehen. Zu ganz analogen Resultaten führten Versuche mit dem neuen Ammoniumchlorid.

Als das Ammoniumchlorid mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr einer Temperatur von ca. 220—230° ausgesetzt war, hatte sich der Röhreninhalt in eine honigartige Masse verwandelt. Das Reaktionsprodukt löste sich leicht in Wasser und hinterliess nur wenig eines auch in Salzsäure unlöslichen Körpers.

Die wässerige Lösung enthält die Chlorhydrate mehrerer Basen. Auf Zusatz von Natronhydrat scheidet sich sofort aus derselben ein Oel ab, dessen Hauptbestandtheil bei 335° C. siedet. Dasselbe löst sich leicht in Salzsäure, bildet aber damit keine krystallinische Verbindung. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid einen gelben öligen Niederschlag der nach kurzer Zeit fest wird. Eine Platinbestimmung dieses Doppelsalzes ergab einen Plattingehalt von 23,70 pCt. Pt, während das Platinsalz der Base:



23.71 pCt. Pt verlangt.

Ob eine Methyl- oder die Benzylgruppe in den Benzolkern gewandert ist, lässt sich noch nicht entscheiden.

Darstellung der freien Base aus dem Ammoniumchlorid.

Während nach der bequemen Methode von A. W. Hofmann gewöhnlich den Ammoniumjodüren durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd mit Leichtigkeit das Jod entzogen werden kann, wirkt Silberoxyd auffallenderweise auf Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid nicht in dem gewünschten Sinne ein. Selbst nach langem Kochen war keine Abscheidung von Chlorsilber zu beobachten, dagegen gelingt die Zersetzung leicht durch Silbersulfat. Das Ammoniumchlorid wurde mit der genau berechneten Menge Silbersulfat zusammengebracht, hierauf das ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit einer titrirten Barytlösung gefällt. Nach dem Abfiltriren des Bariumsulfats wurde das die freie Base enthaltende Filtrat bis auf ein kleines Volumen im Wasserstoffstrom eingedampft und zuletzt vollends über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet.

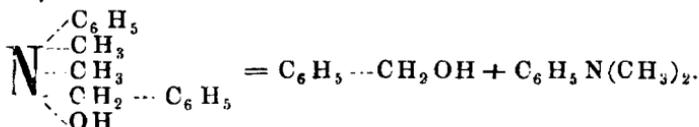
Die freie Ammoniumbase konnte nie krystallisirt erhalten werden, sie bildet auch nach langem Stehen unter dem Exsiccator immer noch eine syrupdicke Masse. Beim Stehen an der Luft verwandelt sie sich in ein kohleensaures Salz; die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und fällt Eisen-, Kupfer-, Blei- u. s. w. Salze als Oxyhydrate.

Verhalten der freien Ammoniumbase bei trockener Destillation.

Wird die Ammoniumbase trocken destillirt, so erhält man ein Destillat, das theils in Salzsäure theils in Aether löslich ist, dasselbe wurde mit Salzsäure angesäuert und hierauf mit Aether ausgezogen. Die ätherische Flüssigkeit gab bei der Fractionirung ein Destillat, das den Siedepunkt sowie den charakteristischen Geruch des Benzylalkohols zeigte.

Aus der salzsauren Lösung konnte mit Platinchlorid ein Doppelsalz bereitet werden, das bei der Analyse einen Plattingehalt von 29.71 pCt. ergab, während das Platindoppelsalz des salzsauren Dimethylanilins 30.21 pCt. Pt enthält.

Die Ammoniumbase spaltet sich also glatt in Benzylalkohol und Dimethylanilin



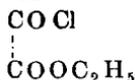
Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

530. W. Michler und U. Hanhardt: Ueber Dimethylamidophenylglyoxalsäure.

(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Schon vor längerer Zeit haben wir die Einwirkung des Henry'schen Chlorids der Aethyloxalsäure auf Dimethylanilin untersucht, in der Absicht zu einer aromatischen Ketonsäure zu gelangen. Die Arbeiten Claisen's über Phenylglyoxylsäure und Hübner's und Buchka's über Phenoxyssäure waren damals noch nicht bekannt und die erste Notiz des Einen von uns über das Dimethylamidosubstitutionsprodukt der Phenylglyoxylsäure, welche letztere Claisen's schöne Untersuchungen seither näher kennen gelehrt haben, erschien kurze Zeit vor den ersten Publicationen Claisen's und Hübner's¹⁾.

Zwei Moleküle Dimethylanilin wurden auf dem Wasserbade erwärmt und in kleinen Portionen ein Molekül des Chlorids



eingetragen, dann wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und das überschüssige

¹⁾ Vgl. Michler, diese Berichte X, 404; Claisen, X, 429; Hübner und Buschka, X, 479.