

64. Peter Griess: Ueber eine neue Art von Ammoniumverbindungen.

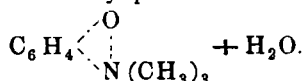
I. Mittheilung.

(Eingegangen am 9. Febr. 1880; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Trimethylphenolammoniumbasen.

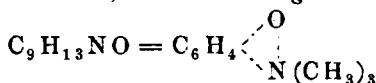
Diese Basen werden durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf die isomeren Amidophenole erhalten. Ich möchte zunächst das aus dem Orthoamidophenol entstehende Orthotrimethylphenolammonium etwas genauer beschreiben.

Orthotrimethylphenolammonium.



Seine Darstellung geschieht, indem man eine kalte Lösung von 1 Theil salzsaurem Orthoamidophenol, in Methylalkohol, zunächst mit 3 Theilen Jodmethyl vermischt und dann concentrirte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzufügt. Die stets kühl zu haltende, in Folge des ausgeschiedenen Chlorkaliums stark getrübte Mischung, überlässt man nun so lange sich selbst, bis deren alkalische Reaction wieder in eine entschieden saure umgeschlagen ist, worauf man sie abermals alkalisch macht, auf's Neue das Eintreten der sauren Reaction abwartet und auf diese Weise fortfährt, bis schliesslich auch eine weitere Zugabe von Jodmethyl, selbst nach längerem Stehen, keine Säurebildung mehr veranlasst, ein Zeichen, dass die Einwirkung beendet ist. Unterwirft man jetzt die Mischung zur Entfernung des Methylalkohols der Destillation im Wasserbade, so erstarrt der Rückstand nach dem Ansäuern mit Jodwasserstoffsäure zu einer Masse gelblich gefärbter Krystalle von jodwasserstoffsäurem Orthotrimethylphenolammonium. Zur Beseitigung der jod- und chlorkaliumhaltigen Mutterlauge werden die Krystalle auf einem Filter gesammelt, etwas mit kaltem Wasser gewaschen, und dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, mit Anwendung von Thierkohle, vollständig gereinigt. Um das Orthotrimethylphenolammonium aus diesem Salze in Freiheit zu setzen, ist es nöthig, die wässrige Lösung des letzteren mit Silberoxyd oder kohlensaurem Silber zu digeriren. Man filtrirt darauf, fügt, um Spuren gelösten Silbers zu entfernen, dem Filtrat etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzu, dampft auf dem Wasserbade zum Syrup ein und überlässt diesen dann sich selbst bis er vollständig krystallisirt ist. Durch Pressen zwischen Fliesspapier und darauf folgendes mehrmaliges Umkrystallisiren wird die so gewonnene

Base vollständig rein erhalten. Nach dem Trocknen bei 105° gab sie bei der Analyse Zahlen, welche die obige Formel

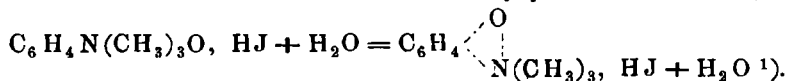


bestätigen.

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	71.52	71.40
H ₁₃	13	8.61	8.81
N	14	9.27	9.38
O	16	10.60	—
	151	100.00.	

Im lufttrockenen Zustande enthält das Orthotrimethylphenolammonium noch ein Molekül Krystallwasser. Es krystallisirt in wohl ausgebildeten, weissen Prismen, die von Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen werden, in Aether aber ganz unlöslich sind, weshalb sie auch durch letzteren aus ihrer concentrirten, alkoholischen Lösung nahezu vollständig wieder abgeschieden werden können. Sehr auffallend ist der intensiv bittere Geschmack der Base, welcher zu Versuchen einladet, ob derselben nicht etwa auch eine ausgesprochene medizinische Wirkung zukomme. Kali und Ammoniak zeigen keine Einwirkung auf dieselbe. Mit Mineralsäuren, aber nicht mit Kohlensäure, verbindet sie sich zu sehr gut krystallisirenden Salzen und zwar in zwei verschiedenen Verhältnissen.

Jodwasserstoffsäures Orthotrimethylphenolammonium,



Es ist ziemlich leicht in kaltem und leicht in heissem Wasser löslich, aus welchem es in weissen, undeutlichen Prismen krystallisirt, von denen in der Regel mehrere der Länge nach zu Platten zusammengewachsen sind. Auf Lackmus reagirt es stark sauer.

Halb Jodwasserstoffsäures Orthotrimethylphenolammonium, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{O})_2, \text{HJ}$.

Dieses Salz entsteht aus dem vorigen, wenn man dessen wässrige Lösung mit Ammoniak neutralisirt, wobei es sich in Folge seiner Schwerlöslichkeit sofort in weissen Nadeln ausscheidet. Aus Alkohol, von welchem es noch weniger leicht aufgenommen zu werden scheint als vom Wasser, krystallisirt es in kurzen, dicken Prismen.

¹⁾ Oder vielleicht $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$.

Salzsaures Orthotrimethylphenolammonium,
 $C_6H_4N(CH_3)_3O, HCl + 2H_2O$.

Es ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich aus welchem es sich beim langsamen Krystallisiren in glasglänzenden, zolllangen, gut ausgebildeten Prismen abscheidet.

Nitroprussidwasserstoffsäures Orthotrimethylphenol-
 ammonium, $(C_6H_4N(CH_3)_3O)_2, H_2[FeCy_5(NO)]$.

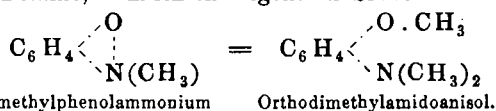
Es krystallisirt entweder in Nadeln oder in 4 — 6 seitigen Blättchen von grauer Farbe mit einem Strich ins Röthliche, welche leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Platindoppelsalz, $(C_6H_4N(CH_3)_3O, HCl)_2, PtCl_4$.

Gelbrothe, in heissem Wasser ziemlich leicht und in kaltem schwer lösliche Nadeln.

Perjodid. Braune, grün schillernde, in Wasser unlösliche Blättchen.

Die rationelle Formel, welche ich für das Orthotrimethylphenolammonium aufgestellt habe, scheint mir am besten mit den erwähnten Eigenschaften desselben im Einklang zu stehen. Eine weitere Bestätigung findet diese Formel in dem Verhalten der Base bei der trockenen Destillation, wobei diese eine ähnliche molekulare Umlagerung erleidet wie die meisten der früher von mir beschriebenen aromatischen Betaine, nämlich in folgendem Sinne:



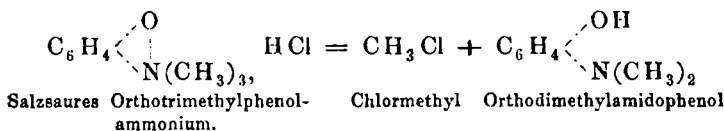
Das auf diese Weise erhaltene Orthodimethylamidoanisol (Orthodimethylanisidin) ist ein basisches, nahezu wasserhelles, stark lichtbrechendes, ohne Zersetzung destillirbares Oel, von eigenthümlichem Geruch und brennend beissendem Geschmack. Seine Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	71.52	71.40
H ₁₃	13	8.61	8.73
N	14	9.27	—
O	16	10.60	—
	151	100.00.	

Mit Salzsäure verbindet sich das Orthodimethylamidoanisol zu einem in sechsseitigen Blättchen krystallisirenden, zerfließlichen Salz, welches mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2, HCl)_2 PtCl_4$ liefert, das in kleinen, gelben, spitzen, rhombischen Prismen anschiesst, die in kaltem Wasser schwer und in kochendem ziemlich leicht löslich sind.

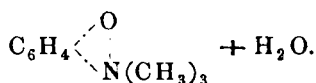
Das Orthodimethylamidoanisol zeigt in mehrfacher Beziehung eine grosse Aehnlichkeit mit dem Dimethylanilin, mit welchem es auch die Eigenschaft gemein hat, bei Einwirkung gewisser Reagentien eigenthümliche Farbstoffe zu liefern, deren Untersuchung ich weiter zu verfolgen gedenke.

Ganz verschieden von der eben beschriebenen Umwandlung des freien Orthotrimethylphenolammoniums ist diejenige, welche dessen Salzsäureverbindung in höherer Temperatur erleidet. Unterwirft man nämlich diese der trockenen Destillation, so zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, in Chlormethyl, das als Gas entweicht, und Orthodimethylamidophenol, welches als ein alsbald krystallinisch erstarrendes Oel übergeht, nach folgende Gleichung:

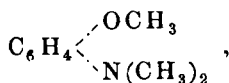


Das Orthodimethylamidophenol ist selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, sehr leicht löslich aber in Alkohol, Aether, Essigsäure und auch in Kalilauge. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen rothviolett gefärbt. Es hat einen anfangs beissenden und hintennach bitteren Geschmack. Mit Salzsäure liefert es ein zu einem Gummi eintrocknendes Salz. Uebersättigt man die nicht zu concentrirten, wässrigen Lösungen des letzteren mit Ammoniak, so tritt zunächst obige Trübung ein und nach einiger Zeit erstarrt das so abgeschiedene Orthodimethylamidophenol zu kleinen, weissen, rhombischen, meist zweigförmig aneinander geordneten Prismen. Es schmilzt bei 45°.

Paratrimethylphenolammonium.



Bezüglich dieser aus Jodmethyl und Paraamidophenol entstehenden Base, will ich hier nur anführen, dass sie in wasserhellen, 6 — 8 seitigen Täfelchen oder auch in Prismen krystallisirt, und dass sie in allen übrigen Eigenschaften mit der zuvor beschriebenen Orthobase fast vollständig übereinstimmt. Das daraus bei der trockenen Destillation entstehende Paradimethylamidoanisol,



krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden, rhombischen Blättchen die bei 48° schmelzen.

Versuche durch Einwirkung von Jodäthyl auf die isomeren Amidophenole den Trimethylphenolammoniumbasen entsprechende, äthylirte Verbindungen darzustellen, sind fehlgeschlagen. Ich unterlasse es über die bei dieser Reaction entstehenden Produkte irgend welche Angaben zu machen, da mir mein Freund Prof. R. Schmitt mittheilte, dass dieselben bereits vor längerer Zeit in seinem Laboratorium eingehend untersucht worden seien.

65. C. Rammelsberg: Ueber Vesbium und Norwegium.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar von Hrn. A. Goldschmidt.)

Herr A. Scacchi hat in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Neapel Mittheilung gemacht von der Untersuchung grüner und gelber Incrustationen, welche die Spalten der Vesuvlava von 1631 bekleiden. Dieselben bestehen aus Silikaten, enthalten Kupfer und Blei und einen Körper, den Hr. Scacchi für neu hält und nach dem alten Namen des Vesuv als Vesbium bezeichnet. Die geringen Mengen der Substanz haben bisher nur vorläufige Versuche ermöglicht. Danach ist der Körper in Form einer Metallsäure von rother Farbe vorhanden, welche ungefärbte Alkalisalze giebt, die auf Zusatz einer Säure sich gelb färben. Das Silbersalz ist roth oder gelbroth, das Kupfersalz gelbgrün. Schwefelwasserstoff giebt einen braunen Niederschlag und eine blaue Flüssigkeit, welche durch Zink braun wird. Vor dem Löthrohr färbt die Substanz Phosphorsalz in der äusseren Flamme gelb, in der inneren grün.

Hr. Scacchi glaubt nicht an die Gegenwart von Molybdän oder Vanadin, doch muss man gestehen, dass Manches für das letztere spricht.

Die Abhandlung enthält von numerischen Angaben blos die, dass im Silbersalz 48.8 pCt. Silber gefunden wurden ($\text{AgVO}_3 = 52.1 \text{ Ag}$).

Bestimmter lauten die Angaben, welche Dahll in der Zeitschr. d. geol. Gesellsch. (Bd. 31, S. 480) über ein neues Metall aus dem Rothnickelkies von Krageröe macht, welches er Norwegium (Ng) nennt. Er sagt es sei weiss, nicht sonderlich geschmeidig, habe ein V.-G. von 9.44, schmelze bei etwa 350° und löse sich in Salpetersäure mit blauer, bei Verdünnung grüner Farbe auf. Durch Reduction des bräunlichen Oxyds in Wasserstoff ergab sich ein Sauerstoffgehalt