

erscheinen muss, hielt ich es doch für wünschenswerth, noch wenigstens einen analogen Fall genau zu studiren. — Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit Hrn. Bottler die Reaction von Ortho- und Para-Toluidin auf salzsaures Chinin eingehender studirt, zunächst in der Hoffnung, bei Anwendung des krystallisirten p-Toluidins zu krystallisirenden Derivaten zu gelangen. Leider jedoch ohne den gehofften Erfolg, wie in einer nächsten Mittheilung über Derivate des Cinchonins und Chinins des Näheren beschrieben werden soll.

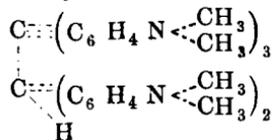
Freiburg, den 19. November 1880.

522. Paul Schoop: Ueber die Einwirkung von Dimethylanilin auf Aethylenbromid und Acetylentetrabromid.

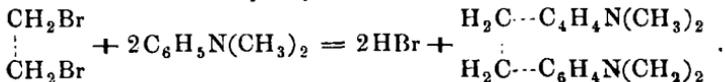
(Eingegangen am 29. November.)

Aus Dimethylanilin und Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff¹⁾, ebenso Chloral²⁾ werden Basen erhalten, welche in naher Beziehung zum Triphenylmethan stehen und bei der Oxydation Farbstoffe liefern.

Es erschien interessant, ähnliche Derivate eines mehrfach phenylirten Aethans kennen zu lernen. Durch die Untersuchungen von O. u. E. Fischer³⁾ ist bereits ein hierher gehöriger Körper, ein Derivat des Pentaphenyläthans, bekannt. Derselbe entsteht durch Wechselwirkung von Dimethylanilin und Chloral und hat die Formel:



Auf ähnliche Weise wird aus Aethylenbromür und Dimethylanilin ein Derivat des Diphenyläthans erhalten nach der Formel:



Tetramethyldiamidodiphenyläthan.

188 g Aethylenbromür wurden mit 242 g Dimethylanilin in einem Kolben acht Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich während der Reaction bromwasserstoffsäures Dimethylanilin aus. Das Reaktionsprodukt wurde mit alkalischem Wasser versetzt und

¹⁾ Horchard, diese Berichte XII, 681.

²⁾ O. und E. Fischer, diese Berichte XI, 2097.

³⁾ Ebendasselbst XI, 951.

in einer Schale eingedampft, wobei unverändertes Dimethylanilin und Aethylendibromür sich verflüchtigten.

Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, dieser abdestillirt und das zurückbleibende, braune Oel destillirt. Dasselbe ging zu gleichen Theilen vor 360° C. und nach 360° C. über.

Die Fraktion bis 360° C. erstarrte nach einigen Tagen. Durch Abpressen des anhängenden Oeles, Waschen mit Holzgeist und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Holzgeist wurde die Base in reinem Zustand erhalten.

Aus Alkohol und Holzgeist krystallisirt die Base in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die sich zu Büscheln gruppiren. Sie ist leicht löslich in Aether, Ligroin, in heissem Holzgeist und Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 50° C., Siedep. über 300° C. Eine Verbrennung bestätigte die Formel $C_{18}H_{24}N_2$.

0.1923 g Substanz lieferten 0.1565 g H_2O , entsprechend 0.0174 g H_2 und 0.5675 g CO_2 , entsprechend 0.1546 g C.

Für die Formel $C_{18}H_{24}N_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	80.51	80.40 pCt.
H	8.96	9.05 -

Die Base bildet gut charakterisirte Salze, welche jedoch beim Erwärmen sich zersetzen (schon bei 100° C.). Während das salzsaure und bromwasserstoffsäure Salz in beinahe allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist (ausgenommen Benzol), ist das jodwasserstoffsäure Salz unlöslicher und krystallisirt.

Das jodwasserstoffsäure Salz, $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2JH$, wird erhalten durch Vereinigung der alkoholischen Lösung der Base mit Jodwasserstoff. Durch Verdunsten des Alkohols und Waschen des Rückstandes mit Aether wird es rein erhalten. Es ist löslich in Alkohol und Wasser.

Am Licht bräunt es sich und zersetzt sich schon bei wenig erhöhter Temperatur.

Eine Jodbestimmung spricht für die Formel $C_{18}H_{24}N_2 + 2JH$.

0.1812 g Substanz ergaben 0.1373 g AgJ , entsprechend 0.0748 g JH und 0.0101 g Ag , entsprechend 0.0120 g $JH = 0.0368$ g JH .

	Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2JH$	Gefunden
Jodwasserstoff	48.8	47.9 pCt.

War die angewandte Jodwasserstoffsäure jodhaltig, so bildet sich neben dem jodwasserstoffsäuren Salz ein Jodsubstitutionsprodukt.

Die Trennung geschieht durch absoluten Aether, worin das jodwasserstoffsäure Salz unlöslich, das Jodprodukt löslich ist. Beim Ver-

dunsten des Aethers setzt sich dasselbe in dunkelgrünen, oktaëdrischen Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig kann der Körper reiner erhalten werden. Die Formel des Körpers ist



0.2364 g Substanz erforderten:

19.9 ccm $\frac{1}{20}$ Na₂S₂O₃-Lösung

7.4 - $\frac{1}{20}$ Jodlösung

12.5 ccm $\frac{1}{20}$ Jodlösung = 0.079937 g Jod.

	Gefunden	Berechnet
Jod	33.56	32.65 pCt.

0.2312 g Substanz lieferten 0.2912 g AgJ, entsprechend 0.1573 g Jod.

	Gefunden	Berechnet
Jod	68.06	65.3 pCt.

Das Platindoppelsalz.

Dasselbe ist schwer löslich in Wasser und Alkohol. Beim Trocknen bei 100° C. zersetzt es sich langsam.

Dasselbe ist nach der Formel C₁₈H₂₄N₂J₂HCl + PtCl₄ zusammengesetzt.

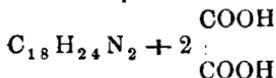
	Berechnet	Gefunden
Pt	29.12	29.61 29.67 pCt.

Das oxalsaure Salz

wird erhalten, wenn der ätherischen Lösung der Base eine ätherische Lösung von Oxalsäure zugesetzt wird. Man wendet einen Ueberschuss von Oxalsäure an, da sonst ein Theil der Base unverändert bleibt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz rein erhalten.

Erwärmt man das Salz in Wasser vorsichtig, so löst es sich auf; sobald jedoch die Lösung über 80° C. warm ist, zersetzt sich das Salz in freie Base und freie Säure. Beim Erkalten der Lösung entsteht wieder das oxalsaure Salz.

Die Analyse des Salzes entspricht der Formel:



0.1982 g Substanz lieferten 0.1037 g H₂O, entsprechend 0.01152 g H₂ und 0.4241 g CO₂, entsprechend 0.1157 g C, ferner:

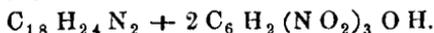
0.3032 g Substanz gaben 0.1335 g CaCO₃, entsprechend 0.12015 g Oxalsäure.

	Berechnet	Gefunden
C	58.93	58.37 pCt.
H	6.25	5.83 -
Oxalsäure	40.18	39.63 -

Die Pikrinsäureverbindung

ist am leichtesten erhältlich. Die alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure erzeugen beim Vermischen einen dicken, hellgelben Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und Holzgeist, schwach löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn.

Die Analyse bestimmt die Formel:



0.1358 g Substanz lieferten 0.554 g H_2O , entsprechend 0.00616 g H_2 und 0.2487 g CO_2 , entsprechend 0.0679 g C.

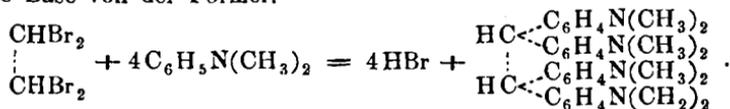
	Berechnet	Gefunden
C	49.6	50.0 pCt.
H	4.13	4.6 -

Verhalten der Base gegen Reagentien.

Mit Brom verbindet sich die Base mit grosser Heftigkeit unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Concentrirte Salpetersäure fällt aus der Lösung der Salze der Base einen gelben Körper, der wahrscheinlich ein Nitroprodukt ist.

Aus Eisessig krystallisirt die Base unverändert aus. Diese Thatsache, sowie die leichte Dissociation des oxalsauren Salzes zeigen, dass die beschriebene Base eine ziemlich schwache ist.

Aus Dimethylanilin und Acetylentetrabromid entsteht bei genau derselben Behandlung, welche für die Aethylenbase angegeben wurde, eine Base von der Formel:



Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan.

Die Base wird durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Ligroïn und Holzgeist rein erhalten. Aus Alkohol krystallisirt die Base in säulenförmigen Krystallen, aus Holzgeist in spiessigen Büscheln. In der Wärme ist sie leicht löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, weniger leicht in Ligroïn und unlöslich in Wasser. Schmelzp. $90^\circ C$, Siedep. $300^\circ C$.

Verbrennung.

0.1794 g Substanz lieferten 0.5290 g CO_2 , entsprechend 0.1443 g C. und 0.1443 g H_2O , entsprechend 0.0160 g H_2 .

	Berechnet	Gefunden
	80.63	80.44 pCt.
	8.30	8.61 -

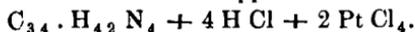
Das Platindoppelsalz

fällt als ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus, wenn die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. Beim Trocknen bei 100° C. zersetzt es sich. Noch rascher geht die Zersetzung in Lösung vor sich.

0.1693 g Substanz ergaben: 0.0491 Pt.

Gefunden	Berechnet
29.00	29.60 pCt.

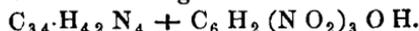
Hiernach ist die Formel des Doppelsalzes



Die Pikrinsäureverbindung

wird in hellgelben, glänzenden Schuppen, wenn die ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure vermischt werden. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, dagegen schwer löslich in Aether.

Die Formel der Verbindung ist:



Verbrennung.

0.1924 g Substanz lieferten 0.3603 g CO₂, entsprechend 0.0983 g C und 0.0693 g H₂O, entsprechend 0.0077 g H₂.

	Berechnet	Gefunden
C	51.25	51.07 pCt.
H	3.97	4.00 -

Gegen Brom, Salpetersäure, Eisessig verhält sich diese Base ebenso wie die Aethylenbase.

Oxydation der beiden Basen.

Die Aethylenbase, C₁₃H₂₄N₂, in einem Lösungsmittel mit Eisenchlorid behandelt, wird dunkelgrün.

Beim Erwärmen entsteht Chinon, neben Aldehyd. (Das Chinon wurde in Substanz erhalten, F. S. 112° C., der Aldehyd charakterisirte sich durch seinen Geruch und durch Reduktion von Silberlösung.)

Die Acetylenbase, C₃₄H₄₂N₂, liefert ebenfalls bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. Chinon.

Bei sorgfältiger, langsamer Oxydation entstehen aus beiden Basen lebhaft Farbstoffe, mit deren Isolirung ich beschäftigt bin.

Zürich, 24. November 1880.