

vielmehr werden die genannten Verbindungen bei anhaltendem Kochen mit genügend concentrirter Kalilauge glattauf in Jodkalium, Methyl- resp. Aethylalkohol und Dimethylanilin zerlegt¹⁾. Die letztere Base, die bei dieser Zerlegung der Ammoniumjodüre in nahezu der berechneten Menge wiedergewonnen werden konnte, zeigte den constanten Siedepunkt 191—192° C. und ergab bei der Analyse:

C = 79.09 pCt. — H = 9.15 pCt. — N = 11.96 pCt., während die Formel des Dimethylanilin's: C = 79.33 pCt. — H = 9.09 pCt. — N = 11.58 pCt. verlangt. Eine Bestimmung des aus ihr dargestellten Platinchloriddoppelsalzes ergab ferner: 30.33 pCt. Pt., während die Formel: $(C_8H_5[CH_3]_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, 30.2 pCt. Pt. berechnen lässt. —

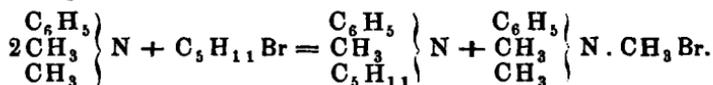
Dabei ist uns aufgefallen, dass die Jodmethylverbindung des Dimethylanilin's diese Zerlegung durch Kali viel leichter erleidet, als die Jodäthylverbindung, deren Zersetzung erst durch sehr concentrirte Kalilauge bewirkt wird. Und das ist um so auffallender, als die erstere Verbindung durch Vereinigung von Dimethylanilin mit dem Jodalkyl, schon in der Kälte, ungemein viel leichter entsteht, als die letztere. —

Es war uns, um die Reaktion nach jeder Richtung hin vollkommen sicher zu constatiren, darum zu thun, auch die Menge des gebildeten Alkohols quantitativ zu bestimmen; da sich aber hierzu Methylalkohol und Aethylalkohol, ihres niedrigen Siedepunktes wegen, nicht empfehlen konnten, so beschlossen wir eine Alkylverbindung mit höherem Kohlenstoffgehalt an das Dimethylanilin zu binden, und wählten dazu das uns gerade zu Gebote stehende Amylbromid. Allein es ist uns nicht gelungen, die Verbindung dieses Bromids mit Dimethylanilin zu erhalten. —

Weder in der Kälte bei längerem Stehen, noch beim Erwärmen auf 100° C. in offenen Gefäßen tritt eine Einwirkung zwischen Bromamyl und Dimethylanilin ein: Freilich wird, wenn das Erwärmen sehr lange fortgesetzt wird, die Flüssigkeit allmählich braun und es scheiden sich auch geringe Mengen einer festen, krystallinischen Verbindung aus; allein diese besteht nur in bromwasserstoffsaurem Dimethylanilin, das seine Entstehung einer nebensächlichen, auch die braune Färbung bedingenden, Zersetzung einer geringen Menge Bromamyl verdankt; der Hauptsache nach sind auch nach tagelangem Erhitzen die beiden Substanzen unverändert geblieben. Schmilzt man das Gemisch der beiden Oele in Röhren ein und erhitzt auf höhere Temperatur, so scheint erst bei

¹⁾ Diese Zerlegung ist in gewissem Sinne analog dem von Hofmann nachgewiesenen Zerfall der entsprechenden Ammoniumoxyde beim Erhitzen, z. B. des Triäthylphenylammoniumoxydhydrats in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser. (Lieb. Ann. 79, 18.)

etwa 150° C. Umsetzung einzutreten, und ist diese Temperatur längere Zeit, 15—20 Stunden, eingehalten worden, so befinden sich in den Röhren, die beim Oeffnen nach dem Erkalten keinen Druck zeigen, zwei Schichten: nämlich eine weiche, durchaus krySTALLINISCHE Masse und darüber ein hellgelb gefärbtes Oel. Die erstere löst sich mit Leichtigkeit in Wasser auf und besteht wesentlich aus Trimethylphenylammoniumbromid und geringen Mengen von bromwasserstoffsäuren Salzen tertiärer, secundärer und primärer (?) Basen, die (wahrscheinlich Dimethyltoluidin u. s. w.) erst secundär nach der Hofmann'schen Reaktion gebildet sind. Wir haben dieselben, welche aus der wässrigen Salzlösung durch Ammoniak leicht ausgefällt werden können, näher zu untersuchen unterlassen und uns darauf beschränkt, das Hauptprodukt, das Trimethylphenylammoniumbromid, rein darzustellen und als solches zu constatiren. Das in Wasser unlösliche Oel besteht, wenn gleiche Moleküle Bromamyl und Dimethylamin zur Reaktion gebracht waren, aus ziemlich beträchtlichen Mengen des erstern Körpers (etwa der Hälfte der angewendeten Menge), sehr geringen Mengen unveränderten Dimethylanilins und einer neuen, bei 257° C. (uncorr.) siedenden Base, die wir als Methylamylanilin bestimmt haben. Die ganze Umsetzung geht, wie aus dem Gesagten klar sein wird und wie uns verschiedene Reihen von Versuchen gelehrt haben, am glattesten vor sich, wenn man 1 Mol. Bromamyl mit 2 Mol. Dimethylanilin etwa 20 Stunden auf 150—160° C. im eingeschmolzenen Rohr erhitzt, und sie besteht, abgesehen von den erwähnten secundären Reaktionen, darin, dass sich die Amylgruppe des Bromids gegen eine Methylgruppe von 1 Mol. Dimethylanilin austauscht, Methylamylanilin und Brommethyl bildend, welches letztere mit dem zweiten Moleküle Dimethylanilin zu dem quartären Ammoniumbromid zusammentritt, entsprechend der folgenden Gleichung:



Das nach dem Ausfällen der secundär entstandenen Basen durch Ammoniak neben Bromammonium in der wässrigen Lösung enthaltene Trimethylphenylammoniumbromid haben wir durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und zunächst durch 2 Brombestimmungen identificirt. Diese ergaben: 37.05 pCt. und 36.94 pCt. Br. (berechnet 37.04 pCt. Br.).

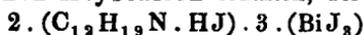
Das Methylamylanilin ist eine farblose, bei 257° C. siedende Flüssigkeit von 0.906 spec. Gew. bei 20° C. — sie ist schon früher von Hofmann (Lieb. Ann. 79, 15) dargestellt, aber nicht eingehender untersucht worden. — Sie löst sich in Salzsäure mit Leichtigkeit auf,

das entstandene Salz ist aber so leicht löslich in Wasser und so zerfließlich, dass es nicht im krystallinischen Zustand erhalten werden kann; das Platindoppelsalz ist ein schön krystallinischer Niederschlag. Die Analysen der freien Base führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		1	2	3	
C ₁₂	81.35	80.89	81.06	—	
H ₁₉	10.74	11.20	10.73	—	
N	7.91	—	—	7.80	

Eine Platinbestimmung des Platindoppelsalzes ergab 25.77 pCt. Pt., während die Formel: $(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$: 25.81 pCt. Pt. verlangt.

Hr. Rautenberg hat auf Veranlassung von Hrn. Prof. Kraut in dessen Laboratorium in Hannover das Jodwismuthdoppelsalz der neuen Base (nach Kraut's Methode) dargestellt, welches, in schön dunkelbraunrothen Krystallen erhalten, der Formel:



entspricht und bei der Analyse 58.51 pCt. J und 25.78 pCt. Bi finden liess, während sich nach der obigen Formel 58.61 pCt. J und 26.48 pCt. Bi berechnen.

Ganz anders verläuft die Reaktion von Bromamyl auf Dimethylanilin, wenn beim Erhitzen des Gemisches in zugeschmolzenen Röhren die Temperatur bis auf 200° C. gesteigert und etwa 12 Stunden lang erhalten wird: die Röhren zeigen dann beim Oeffnen nach dem Erkalten wahrnehmbaren Druck, die gebildete, krystallinische Salzmasse sieht der, unter den oben beschriebenen Umständen entstandenen, sehr ähnlich, wir haben sie bis jetzt noch nicht näher untersuchen können, sie ist jedenfalls ein Gemenge von sehr verschiedenartigen Salzen — aber das über derselben stehende Oel ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die schon durch die Wärme der Hand zum schnellen Verdunsten gebracht wird — das Oel, das nach vorläufigen Bestimmungen constant bei 38° C. (uncorr.) siedet, ist unzweifelhaft ein Amylen: Wir haben das Additionsprodukt mit Brom dargestellt und bei der Analyse in demselben 69.49 pCt. Brom gefunden; die Formel, C₅H₁₀Br₂, verlangt: 69.56 pCt. Br.

Es sei noch erwähnt, dass auch das Amylmethylanilin die gleiche Umsetzung mit Amylbromid unter Bildung von Amylen giebt; dabei entsteht aber neben syrupartigen Salzmassen ein, in Wasser schwer lösliches bromwasserstoffsäures Salz, das leicht gereinigt und schön krystallisiert erhalten werden kann. Die Untersuchung dieser Verbindungen wird fortgesetzt, wie ich auch das Stadium über die Einwirkung von Bromamyl auf andere tertiäre Basen nach verschiedenen Richtungen hin habe in Angriff nehmen lassen.

Freiburg, 11. März 1881.