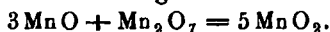


Oxyde, weil in der Hitze gefällt, sich ebenfalls mit dem gebildeten Mangansuperoxyd ziemlich rasch absetzen. Hat man durch einen Vorversuch das ungefähre Wirkungsverhältniss der alkalischen Chamäleonlösung gegen die zu prüfende Chromlösung ermittelt, so kann man bei den weiteren Titirungen das Ende derselben mit ganz befriedigender Schärfe erkennen. In der That ist auf diese Weise die volumetrische Bestimmung des Chroms ohne vorherige Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde ermöglicht, wie mir die befriedigenden Resultate zahlreicher bereits angestellter Versuche mit Mischungen von bekannten Gehalten gezeigt haben.

Lässt man in eine heisse mit Natriumcarbonat stark alkalisch gemachte Permanganatlösung die neutrale Lösung eines Mangansalzes einfliessen, so bildet sich sofort ein Niederschlag, der sowohl das Mangan des Permanganates als das des Mangansalzes enthält, sich wahrscheinlich nach der Gleichung bildend:



Hierbei ist der Prozess als beendet anzusehen, wenn die über dem sich ebenfalls gut absetzenden Niederschlage von Mangansuperoxyd stehende Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, also nicht den geringsten Stich in Rosa besitzt, was ebenfalls mit genügender Schärfe zu erkennen ist. Selbst beträchtlichere Mengen von Eisenoxyd und Thonerde in der das Mangan enthaltenden Lösung verhindern die Erkennung des Endes der Titirung aus den gleichen wie früher bei der Bestimmung des Chroms angegebenen Gründen nicht.

Indem ich diese vorläufige Mittheilung mache, behalte ich mir die baldige ausführliche Beschreibung der Einzelheiten der Ausführung dieser Bestimmung, sowie die Mittheilung der erhaltenen Resultate vor, hoffend einige weitere Anwendungen dieser dem Principe nach beschriebenen Methode: Einschliessenlassen der Probeflüssigkeit in eine heisse alkalische Chamäleonlösung verzeichnen zu können.

Leoben im April 1881.

188. W. Staedel u. O. Siepermann: Ueber eine neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen.

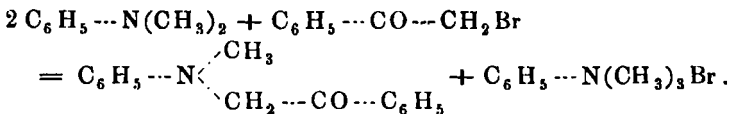
[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. April.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir über die Einwirkung von Bromacetylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{Br}$, auf Dimethylanilin berichtet und als Hauptprodukte der Reaktion eine gelbe, schön kry-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 841.

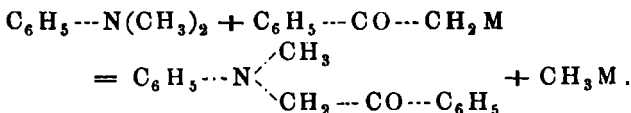
stallisirende, in Wasser unlösliche, basische, bei 119—120° schmelzende Verbindung und ein ebenfalls schön krystallisirendes, in Wasser lösliches Produkt, ein Bromid, bezeichnet. Die eingehende Untersuchung dieser Verbindungen sowohl, als auch das Studium der Einwirkung von Bromacetylbenzol auf andere tertiäre aromatische Basen, und auf Monomethylanilin haben uns in den Stand gesetzt, die früher ausgesprochene Ansicht über den Verlauf der Reaktion zu modificiren und gestatten uns mit Sicherheit die folgende Zersetzungsgleichung aufzustellen.



Diese Reaktion, welche bei 70° beginnt und unter freiwilliger Erwärmung bis auf 145—150° zu Ende geht, veranlasst also einen Ersatz von Methyl im Dimethylanilin durch den Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_2 \cdots$ des Bromacetylbenzols und die Bildung von Methylbromid, welches letztere sich sofort mit Dimethylanilin zu Trimethylphenylammoniumbromid verbindet.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der sauerstoffhaltigen Base gegen Alkylhalogenide. Aethylbromid greift sie selbst bei Temperaturen etwas über 100° nicht an. Aethyljodid und noch glatter Methyljodid wirken aber schon bei 70° darauf ein und bilden neben Jodacetylbenzol Jodide sauerstofffreier Ammoniumbasen.

Einerseits entzieht also das Bromid des Radikals $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_2 \cdots$ dem Dimethylanilin ein Methyl und setzt an dessen Stelle eben dieses Radical, andererseits wird durch das Jodid eines Alkoholradikals und zwar durch Methyljodid, also das kohlenstoffärmere, glatter als durch Aethyljodid, das kohlenstoffreichere, der so entstandenen sauerstoffhaltigen Base das Radical $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_2 \cdots$ wieder entzogen und durch Methyl resp. Aethyl ersetzt, indem sich Dimethylanilin regenerirt, resp. Aethylmethylanilin bildet. Beide Reaktionen, die man in gewissem Sinne reciprok nennen könnte, beginnen bei 70°. Die eine bedingt freiwillige Erwärmung bis gegen 150°, die andere verlangt Zufuhr von Wärme, doch hat die Temperatur nicht über 100° zu steigen. Durch nachstehende Gleichung, in welcher M. ein Halogenatom bedeuten mag, können diese Zersetzungen veranschaulicht werden:

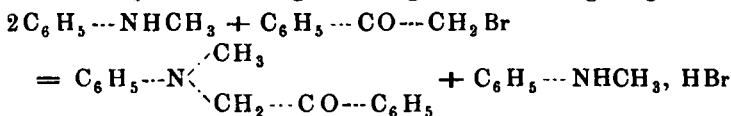


In der Richtung von links nach rechts dieser Gleichung geht die Reaktion wenn $\text{M} = \text{Brom}$, in umgekehrter Richtung, wenn $\text{M} = \text{Jod}$.

Höchst bemerkenswerth ist hier der Unterschied im Verhalten der Alkylbromide und -jodide.

Das bei einer der obigen Reaktionen entstehende Jodacetylbenzol haben wir noch nicht krystallinisch abgeschieden, dasselbe aber mit Hülfe der Isoindolreaktion sicher nachgewiesen.

Dass die sauerstoffhaltige Base wirklich entsprechend der oben gegebenen Formel zusammengesetzt ist, haben wir durch ihre Bildung aus Monomethylanilin und Bromacetylbenzol, welche schon bei ganz gelindem Erwärmen auf einander einzuwirken beginnen und dann unter freiwilliger Erwärmung nach folgender Gleichung reagiren:



constatirt.

Wie auf Dimethylanilin wirkt Bromacetylbenzol auch auf Dimethyl-*m*-toluidin leicht und unter freiwilliger Erwärmung ein. Mit Dimethyl-*o*-toluidin reagirt Bromacetylbenzol anders. Es bedarf längerer und stärkerer Erwärmung um eine Einwirkung beider auf einander hervorzubringen. Die Reaktion soll noch eingehend studirt werden.

Die hier skizzirten Versuche sind im Tübinger Laboratorium ausgeführt worden und werden von dem einen von uns im Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt fortgesetzt werden. Durch diese kurze Veröffentlichung (die ausführliche Abhandlung liegt bereits druckfertig zur Publikation in Liebig's Annalen vor) soll nur die weitere Untersuchung der Einwirkung von Bromacetylbenzol und ähnlichen Bromiden auf secundäre und tertiäre aromatische Basen vorbehalten werden. Sodann ist beabsichtigt, die Reaktion von Alkyljodiden auf tertiäre Basen mit kohlenstoffreicheren Alkoholradikalen zu untersuchen.

Die von Claus und Rautenberg beobachtete Zersetzung des Dimethylanilins durch Amylbromid (diese Berichte XIV, 620) steht in nächster Beziehung zu der oben beschriebenen Reaktion. Es wäre höchst interessant zu erfahren, wie die neue Base, das Methylamylanilin, auf Methyljodid reagirt.

Darmstadt, 13. April 1881.