

kräfte in einem gegebenen Momente bedingt. In einem solchen stabilen Zustande folgt die Vertheilung des Vorrathes der chemischen Energie und der Wärmeenergie unter den einzelnen Molekülen des Systems wahrscheinlich demselben Gesetze, wie die Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeiten unter den Molekülen einer Gasmasse bei einer unveränderlichen Temperatur und unter einem constanten Drucke. Der Wirkungswerth der chemischen Energie ist aber, wie es die Versuche zeigen, von der Grösse der Atom- oder Molekulargewichte der wirkenden Körper, von ihrer Werthigkeit und von der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit abhängig, und deshalb wird auch der Umfang der verlaufenden chemischen Umwandlungen von eben diesen Grössen abhängig sein.

Warschau, im Mai 1884. Universitätslaboratorium.

322. Ad. Claus und H. Howitz: Ueber alkylirte Derivate des Anilins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wie ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Rautenberg (diese Berichte XIV, 620) mittheilte, wird das Additionsprodukt des Dimethylanilins mit Jodäthyl beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wieder in Jodäthyl, — beziehungsweise Alkohol und Jodkalium —, und Dimethylanilin gespalten: diese Reaktion dürfte geeignet sein, in ihrer weiteren Verfolgung einen Beitrag zur Entscheidung der, schon oft ventilirten, bis jetzt jedoch experimentell noch nicht zum Austrag gebrachten, Frage nach den Valenzbeziehungen der Elementaratome, in diesem speciellen Fall zunächst des Stickstoffatoms, zu erbringen. Nach der von mir (diese Berichte XIV, 432) vertretenen Ansicht, dass wir den Elementaratomen als solchen *a priori* nicht die Eigenschaft von an und für sich getrennten Anziehungseinheiten zuschreiben dürfen, sondern dass wir annehmen müssen, dass die denselben innewohnende chemische Anziehungskraft an und für sich ein einheitliches Ganzes ist, das erst, wenn die betreffenden Atome mit anderen Atomen oder mit Atomgruppen in chemische Reaction treten, in getrennten Theilen zur Wirkung kommen kann, müssen in einem quaternären, vier Alkylreste enthaltenden, Ammoniumjodid diese letzteren immer dieselben Funktionen haben, einerlei, in welcher Reihenfolge oder unter

welchen Umständen sie eingeführt sein mögen. Mit anderen Worten: Mit dem durch Vereinigung von Jodäthyl und Dimethylanilin entstandenen Additionsprodukte muss das Additionsprodukt von Jodmethyl und Methyläthylanilin identisch sein, und also muss auch das letztere beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung in Jodäthyl und Dimethylanilin zerlegt werden.

Der Versuch hat diese letzte Schlussfolgerung auf das Evidenteste gerechtfertigt.

Das Methyläthylanilin, $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$, welches schon von A. W.

Hofmann (Ann. Chem. Pharm. 74, 152) dargestellt, aber nicht näher beschrieben ist, haben wir sowohl aus Aethylanilin durch Methylierung, als auch aus Methylanilin durch Aethylierung, und endlich auch aus Diäthylanilin, bezw. dessen Additionsprodukt mit Jodmethyl, dargestellt. Es ist ein farbloses Oel, das constant bei 201° C. (uncorr.) siedet. Bei den einzelnen, mit den verschiedenen Produkten ausgeführten, Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

	Ber. für $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$	Gefunden			
		I. ¹⁾	II. ²⁾	III. ²⁾	IV. ³⁾
C	80.00	79.80	79.90	80.10	79.94 pCt.
H	9.63	9.64	9.55	9.66	»
N	10.37	10.68	10.73	10.30	— »

Das Methyläthylanilin vereinigt sich mit Jodmethyl sehr leicht; schon in der Kälte erstarrt nach 10—12stündigem Stehen das aus den molekularen Mengen bereitete Gemisch zu einer Krystallmasse des Additionsproductes, das nach dem Reinigen constant bei 126° C. schmilzt. Die Analyse liess finden:

	Ber. für $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$	Gefunden
		C
H	5.78	5.88 »
N	5.05	5.62 »
J	45.85	45.53 »

Die Verbindung ist absolut identisch mit dem von mir und Rautenberg beschriebenen Dimethylanilin-Aethyljodid, für welches wir damals den Schmelzpunkt zu 124.5° C. angaben. — Beim

1) Aus Jodäthyl und Methylanilin.

2) Aus Diäthylanilin-Jodmethyl.

3) Aus Methyläthylanilin-Jodmethyl.

Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird glatt Dimethylanilin vom Siedepunkt 192° C. erhalten. Die Analyse desselben ergab:

	Ber. für $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
C	79.34	79.24	— pCt.
H	9.09	9.23	— »
N	11.57	11.77	12.00 »

Um die Identität vollständig zu beweisen, haben wir auch nach der gewöhnlichen Methode dieses Dimethylanilin bromirt, und das so erhaltene Dimethyl-*p*-Bromphenylamin zeigte den Schmelzpunkt 55° C. —

Erhalten wurden aus 50 g Methyläthylanilin-Jodmethyl 18 g Dimethylanilin, während sich 21 g berechnen. —

Diäthylanilin-Jodmethyl, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, entsteht durch

Vereinigung der beiden Componenten weniger leicht: Man muss das Gemisch aus gleichen Molekülen Diäthylanilin und Jodmethyl schon längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, um die Vereinigung zu bewirken. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 102° C. und die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

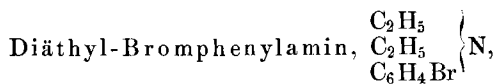
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	45.36	45.13	45.21 pCt.
H	6.19	6.27	— »
N	4.18	5.17	— »
J	43.64	43.50	— »

Mit dieser Verbindung erwies sich das Additionsprodukt von Methyläthylanilin und Jodäthyl absolut identisch. Aus Beiden wird bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge Jodäthyl abgespalten, während das oben beschriebene Methyläthylanilin rein und auch fast in der theoretisch sich berechnenden Menge erhalten wird. Das aus beiden Jodiden gewonnene Oel siedet constant bei 201 — 202° C. (uncorr.); die mit diesen Präparaten erhaltenen analytischen Resultate s. o.

Es geht aus diesen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass die Reihenfolge der Einführung der einzelnen Alkyle in quaternäre Ammoniumverbindungen, wenigstens für Methyl und Aethyl, ganz gleichgültig ist, und dass bei der Zersetzung der quaternären Ammoniumjodide durch Kalilauge, wenigstens so lange es sich um Methyl und Aethyl handelt, der kohlenstoffreichere Rest abgespalten wird.

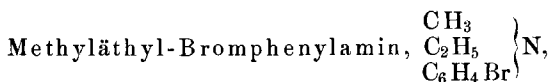
Wir sind damit beschäftigt, zu untersuchen, ob das Letztere als allgemeine Regel gilt, und beabsichtigen unsere Versuche zunächst auf Propyl-, Butyl- u. s. w. Reste auszudehnen.

Im Anschluss an die im Vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen haben wir noch folgende Verbindungen dargestellt:



auf dieselbe Weise erhalten wie das gebromte Dimethylanilin, bildet farblose Nadeln oder Prismen, welche bei 33° C. schmelzen und bei 270° C. sieden.

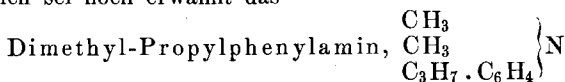
	Berechnet	Gefunden
C	52.63	52.69 pCt.
H	6.14	6.24 »
N	6.14	6.42 »
Br	35.09	35.01 »



in gleicher Weise erhalten, ist ein farbloses Oel, das erst beim Abkühlen unter 0° zu leicht schmelzenden Nadeln erstarrt und bei 265° C. constant siedet. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	50.47	50.49	50.27 pCt.
H	5.61	5.63	5.68 »
N	6.54	6.70	— »
Br	37.35	37.53	— »

Endlich sei noch erwähnt das



aus dem Dimethyl-*p*-bromphenylamin dargestellt durch Behandlung mit Propylbromid und Natrium in absolut ätherischer Lösung. Diese Verbindung ist ein farbloses Oel, welches bei 230° C. (uncorr.) siedet und bei den Analysen folgende Zahlen ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	80.98	81.05	80.70 pCt.
H	10.34	10.38	10.32 »
N	8.59	8.70	— »

Auch dieses tertiäre Amin vereinigt sich sehr leicht, schon in der Kälte, mit Jodmethyl zu einer Krystallmasse, die beim Um-

krystallisiren aus wässriger oder alkoholischer Lösung farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 168° C. liefert.

Ber. für	C ₃ H ₇ · C ₆ H ₅ } N · CH ₃ J		Gefunden
	CH ₃	CH ₃	
C	47.21		46.90 pCt.
H	6.55		6.62 »
J	41.64		41.94 »
N	4.60		— »

Durch Destillation des Jodids mit concentrirter Kalilauge wird Jodmethyl abgespalten und das Dimethyl-Propylphenylamin vom Siedepunkt 230 C. unverändert wieder erhalten.

Diese letzten Versuche waren namentlich in der Absicht angestellt, nachzuweisen, dass bei der Alkylierung der im Benzolkern bromirten tertiären Basen (diese Berichte XVI, 915) das neu eingeführte Alkyl direkt an die Stelle des Bromatoms in den Benzolkern tritt, und dass dabei keinerlei Umlagerung stattfindet. Die Wiederbildung des dimethylirten Propylphenylamins aus dem Jodmethyl-Additionsprodukt scheint in der That die direkte Substitution des Broms durch Propyl zu beweisen. Auf die Besprechung ähnlicher Reactionen behalten wir uns vor in Kürze zurückzukommen.

Freiburg i./Br., Mai 1884.

323. Ad. Claus und P. Stegelitz: Zur Kenntniss der aus den Additionsprodukten des Chinolins mit Halogenalkyl entstehenden Basen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

In Verfolgung meiner früher in verschiedenen Aufsätzen mitgetheilten Untersuchungen über diese eigenthümlichen Verbindungen¹⁾ musste es von grosser Wichtigkeit erscheinen, das Verhalten derselben gegen nascirenden Wasserstoff zu studiren, da immerhin zu hoffen war, auf dem Wege dieser Reaction über die noch nicht sicher entschiedene Frage nach der Constitution dieser Basen Aufschluss zu erhalten, wenigstens zu erfahren, in wieweit dieselben noch mit dem Chinolin in der Fähigkeit, Wasserstoff zu addiren, übereinstimmen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1277.