

sein müsste. Hierüber sowohl, als auch über die oben erwähnte neben dem Dimethylchinolin entstehende Substanz und über einige weitere bereits begonnene Versuche möchten wir uns spätere Mittheilung vorbehalten.

Chem.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

445. F. Raschig: Einwirkung des Broms auf Dimethylamin.

(Eingegangen am 13. August.)

Setzt man einen Ueberschuss von Bromwasser zu Dimethylaminlösung, so fällt ein schön gelber, voluminöser Niederschlag, der sich beim Schütteln zusammenballt und leicht abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen schon bei etwa 60° unter Entwicklung von Bromdämpfen, verflüchtigt sich unter Verbreitung eines bromartigen Geruches schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich stark, so dass grössere Mengen über Nacht vollständig verschwunden sind, und konnte daher nur in der Weise zur Analyse fertig erhalten werden, dass die gelbe, mit Wasser ausgewaschene Masse auf poröse Thonplatten gestrichen und in einen Schwefelsäureexsiccator gebracht wurde, den man $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch fortwährend evacuirte. Es hinterbleibt ein vollkommen trockenes Pulver, dessen Analysen gelingen, wenn man mit dem Wägen und Einführen in die Verbrennungsröhre schnell vorgeht.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_2H_{10}NBr_3O_2$.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	7.12	—	—	—	7.50 pCt.
H	3.06	—	—	—	3.12 »
N	—	4.18	—	—	4.38 »
Br	—	—	74.62	74.86	75.00 »

Die vom gelben Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben überschüssigem Brom noch bromwasserstoffsäures Dimethylamin; das beim Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 110° zurückbleibende, sehr hygroskopische Salz enthielt 62.68 pCt. Br (berechnet für $(CH_3)_2NH_2Br$: 63.48 pCt.).

Dampft man Niederschlag wie Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid zur Trockne, trennt den Ueberschuss von Platinchlorid durch

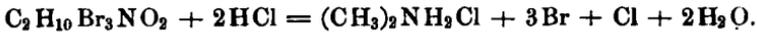
Waschen mit stark ätherhaltigem Alkohol von dem entstandenen Doppelsalz und glüht letzteres, so erhält man nahezu gleiche Mengen von Platin; die Lösung enthält also ebenso viel Stickstoff wie der gelbe Absatz.

Aus diesem Verhalten ergibt sich, dass die Einwirkung des Broms auf Dimethylamin nach der Gleichung:

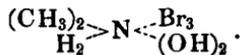
$$2(\text{CH}_3)_2\text{NH} + 4\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_{10}\text{NBr}_3\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}$$

erfolgt.

In Salzsäure ist die gelbe Substanz leicht löslich, Dampft man die Lösung mehrere Male mit Salzsäure zur Trockne, so hinterbleibt chlorwasserstoffsäures Dimethylamin; das bei 110° getrocknete Salz enthielt 42.98 pCt. Cl, berechnet 43.64 pCt. Stellt man den Versuch in der Weise an, dass man eine unbestimmte Menge der gelben Verbindung in sehr verdünnter Salzsäure löst und in einem bestimmten Volumen der Flüssigkeit den Stickstoff als Platinverbindung, in einem anderen durch Versetzen mit Jodkaliumlösung und Titrieren mit unterschwefligsaurem Natron das freie Halogen bestimmt, so findet man auf 1 Atom Stickstoff 4 Atome Halogen (gefunden 4.09). Die Umsetzung mit Salzsäure entspricht also der Gleichung:



Aus dieser leichten Ueberführbarkeit in Dimethylamin geht hervor, dass die Substanz nur das Imidwasserstoffatom durch Brom substituiert enthält; ihre Constitution ist also die eines Dimethylamintribromids, $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, oder vielleicht noch besser

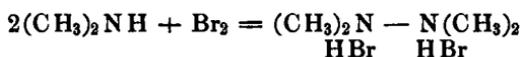


Nimmt man letztere Formel an, so erscheint der Körper als Analogon zu dem charakteristischen Tetramethylammoniumpentajodid, als eine Verbindung des Stickstoffs mit 4 elektropositiven und 5 elektronegativen Radikalen.

Freilich wohnt ihm die Beständigkeit jener Jodverbindung nicht inne. Der getrocknete Körper zerfliesst in geschlossenen Gefässen über Nacht zu einer freies Brom enthaltenden, braunen Flüssigkeit; Alkalien wie Säuren zersetzen ihn sofort, Ammoniak unter Stickstoffentwicklung. Nur unter Wasser hält er sich mehrere Tage, zersetzt sich aber schliesslich auch unter Gasentwicklung. In Alkohol und Aether ist das Dimethylamintribromid löslich, in Wasser sehr wenig.

Bei der Darstellung des Dimethylamintribromids bemerkt man, dass die zuerst zugesetzten Mengen Bromwasser vollständig entfärbt werden bis zu einem gewissen Punkt, wo dann Gelbfärbung und Fällung eintritt. Arbeitet man mit bekannten Mengen von Lösungen von bestimmtem Gehalt, so findet man, dass keine Fällung erfolgt, bevor nicht auf jedes Molekül Dimethylamin ein Atom Brom zuge-

setzt ist. Dies Verhalten kann durch jede der folgenden Gleichungen Ausdruck finden:



oder



Da ein Zusatz von Salzsäure zu der entfärbten Lösung Brom in Freiheit setzt, ist die Gültigkeit der zweiten Gleichung anzunehmen. Setzt man also Bromwasser zu einer Lösung von Dimethylamin, so entstehen zuerst unterbromigsaures und bromwasserstoffsäures Dimethylamin, und erst auf weiteren Bromzusatz geht ersteres in das beschriebene gelbe Bromadditionsproduct über.

Berlin. Zweites chemisches Universitätslaboratorium.

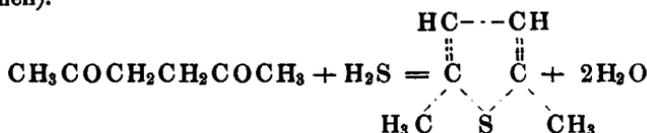
446. C. Paal: Synthese von Thiophen- und Pyrrolderivaten.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 13. August.)

Das Acetophenonaceton geht, wie ich in meiner ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand nachwies, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff (P_2S_5) in Phenylmethylthiophen, bei Einwirkung von Ammoniak in Phenylmethylpyrrol über.

Ebenso verhält sich das dem erwähnten Doppelketon analog constituirte Acetylaceton²⁾. Lässt man Phosphortri- oder Penta-sulfid auf dasselbe einwirken, so liefert es glatt Thioxen (Dimethylthiophen).



Alkoholisches Ammoniak erzeugt aus dem Diketon Dimethylpyrrol.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 367.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 58.