

Substanz (Berechnet):

Tetrazylsilicium	Gefundene Kieselsäure	Procente Silicium
0.2350 g	0.0360 g	7.15
0.4210 »	0.0645 »	7.15
0.3368 »	0.0512 »	7.13

Aachen, im April 1886.

217. A. Marquardt: Ueber einige Derivate des Tribenzylamins.

[Mittheilung aus dem organ. Labor. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

Ogleich das Tribenzylamin schon seit langer Zeit bekannt ist, so sind doch nur wenige Derivate desselben genauer untersucht. Nach der Darstellung und Untersuchung des Tribenzylarsins von Michaelis und Paetow¹⁾ schien mir namentlich ein näheres Studium der Additionsproducte des Tribenzylamins mit Jodalkylen und der entsprechenden Hydroxyde von Interesse zu sein. Von solchen Verbindungen ist bis jetzt nur das Tribenzyläthylammoniumjodid bekannt, welches durch Silberoxyd in Tribenzylamin und Jodäthyl (?) zerfallen soll²⁾.

Tribenzylmethylammoniumjodid, $(C_7H_7)_3N \cdot CH_3 \cdot J$.

Tribenzylamin und Jodmethyl vereinigen sich schon bei längerem Stehen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller wenn beide zusammen im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt werden. Der krystallinisch erstarrte Röhreninhalt wird mit Aether abgewaschen und der Rückstand aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Das Tribenzylmethylammoniumjodid krystallisirt dann beim Erkalten sogleich in weissen Nadeln aus, die bei 184° schmelzen.

0.2127 g Substanz gaben 0.1157 g Jodsilber, entspr. 0.0625 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	29.60	29.39 pCt.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter und in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus

¹⁾ Ann. Chem. 233, 60.

²⁾ Beilstein, Organische Chemie 2, 950.

letzterer Lösung in Blättchen. Durch Behandlung der heissen, wässrigen Lösung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhält man leicht das entsprechende Hydroxyd, $(C_7H_7)_3N \cdot CH_3 \cdot OH$, das beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade als strahlig krystallinische, stark alkalisch reagierende Masse zurückbleibt, die in Wasser zwar ziemlich leicht löslich, aber nicht zerfliesslich ist. Neutralisirt man die Lösung mit Salzsäure und fügt Platinchlorid hinzu, so entsteht ein orangefarbiger Niederschlag des Platindoppelsalzes,



	Berechnet	Gefunden
Pt	19.21	19.19 pCt.

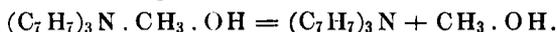
Dasselbe schmilzt bei 197° und ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in heissem Wasser etwas löslich.

Beim Erhitzen schmilzt das Hydroxyd unter Zersetzung, die von lebhaftem Aufschäumen begleitet ist, zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht, in verdünnter, heisser Salzsäure bei längerem Kochen löst. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle aus, deren Eigenschaften mit denen des salzsauren Tribenzylamins übereinstimmen.

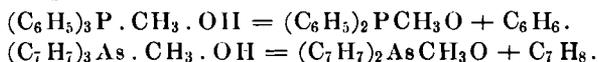
0.2907 g Substanz gaben 0.1233 g Chlorsilber, entspr. 0.03057 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.97	10.57 pCt.

Danach war also das Tribenzylmethylammoniumhydroxyd entsprechend der Gleichung zerfallen:



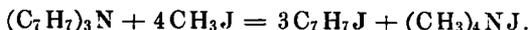
Diese Zersetzung erfolgt also nicht in dem Sinne wie die des Triphenylmethylphosphoniumhydroxyds oder des Tribenzylmethylarsoniumhydroxyds; bei diesen bleibt stets das Methyl mit dem Phosphor oder Arsenatom vereinigt, während ein Phenyl oder Benzyl, hier entsprechend der allgemeinen Zersetzung derartiger Verbindungen, in Verbindung mit Wasserstoff austritt:



Es würde nicht uninteressant sein, zu untersuchen, wie sich ein Triphenylmethylammoniumhydroxyd beim Erhitzen verhält; die Ausführung eines solchen Versuches habe ich aufgegeben, da sich neuerdings C. Heydrich¹⁾ mit der Untersuchung des Triphenylamins beschäftigt und weitere Mittheilungen über dasselbe in Aussicht gestellt hat.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 13, 2156; XIX, 758.

Erhitzt man Jodmethyl und Tribenzylamin längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so werden sämtliche Benzyle durch Methyl ersetzt, indem Benzyljodid und Tetramethylammoniumjodid entstehen:



Das Tetramethylammoniumjodid krystallisirt aus der wässrigen Lösung in langen, quadratischen Prismen und zeigte die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse, die von demselben angegeben werden.

Die Analyse ergab:

0.2096 g Substanz gaben 0.2450 g Jodsilber = 0.13237 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	63.09	63.15 pCt.

Tribenzyläthylammoniumjodid, $(C_7H_7)_3N \cdot C_2H_5 \cdot J$.

Diese schon früher von Vasca¹⁾ dargestellte Verbindung wurde entsprechend der vorhergehenden unter Anwendung von Jodäthyl erhalten und bildet farblose, rhombische Krystalle, die bei 190° schmelzen und in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0.2116 g Substanz gaben 0.1129 g Jodsilber, entspr. 0.06101 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	28.59	28.80 pCt.

Erhitzt man Tribenzylamin mit überschüssigem Jodäthyl auf höhere Temperatur, so entsteht Benzyljodid, und es werden, je nach der Temperatur, entweder alle oder nur einige Benzyle durch Aethyl ersetzt.

Tribenzylisopropylammoniumjodid, $(C_7H_7)_3N \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \cdot J$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden die Componenten einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt, das Product mit Aether ausgewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Sie ist auch in heissem Wasser nur schwer löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 170°.

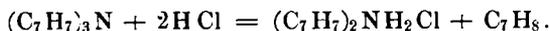
0.2426 g Substanz gaben 0.1250 g Jodsilber, entspr. 0.06753 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	27.79	27.83 pCt.

Normalpropyljodid verbindet sich beim Erhitzen mit Tribenzylamin nicht unverändert mit demselben, sondern es werden je nach der angewandten Temperatur Benzyltripropylammoniumjodid und Tetrapropylammoniumjodid gebildet, resp. beide Verbindungen, die nur schwer von einander zu trennen sind, neben einander.

¹⁾ Diese Berichte VII, 82.

Tribenzylamin und Benzylchlorid. Ein Tetrabenzylammoniumchlorid ist bis jetzt nicht mit Sicherheit dargestellt worden. Nach Brunner¹⁾ entsteht es vielleicht bei der Destillation von Di- oder Tribenzylamin und Umkrystallisiren des nicht flüchtigen Rückstandes aus mit Salzsäure versetztem Alkohol. Wir haben vergebens versucht, dasselbe durch Erhitzen von Tribenzylamin mit Benzylchlorid zu erhalten. Erhitzt man dieselben zusammen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so tritt keine Einwirkung ein, erhitzt man auf 150°, so wird das Benzylchlorid unter Abspaltung von Salzsäure verharzt, indem salzsaures Tribenzylamin und vorwiegend salzsaures Dibenzylamin entstehen:



Das Tribenzylamin hat also nur wenig Affinität zu Benzyl und Chlor, geringere als das Tribenzylarsin, dass sich, wenn man es in entsprechendem Verhältniss mit Benzylchlorid erhitzt, glatt mit diesem verbindet. Nur wenn man einen Ueberschuss von Benzylchlorid anwendet, spaltet sich aus letzterem Salzsäure ab, indem Toluol und Dibenzylarsintrichlorid entstehen²⁾:



Trinitrotribenzylamin, $[C_7H_6(NO_2)]_3N$. Eine solche Verbindung, und zwar die der Parareihe, ist von Strakosch³⁾ aus *p*-Nitrobenzylchlorid und wässrigem Ammoniak durch Erhitzen auf 100° erhalten worden. Es schien mir nicht uninteressant, die directe Nitrirung des Tribenzylamins auszuführen, die, wie Vorversuche ergaben, leicht durch Salpeterschwefelsäure bewirkt wird. Trägt man 1 Theil Tribenzylamin in ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Salpetersäure und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung ein, so erhält man eine klare Lösung, die beim Eingiessen in viel Eiswasser einen gelben Niederschlag giebt, der aus zwei Nitroverbindungen besteht, die durch Behandeln mit Alkohol getrennt werden können. Die eine derselben löst sich in Alkohol bei längerem Kochen am Rückflusskühler leicht auf und scheidet sich beim Erkalten als zähe, harzartige Masse ab, während die andere pulverförmig zurückbleibt. Durch Behandeln der beim Abdestilliren des Alkohols zurückbleibenden, harzigen Nitroverbindung mit wenig kaltem Eisessig bleibt noch von der zweiten Nitroverbindung zurück. Diese wurde aus heissem Eisessig umkrystallisirt und entsprach der Formel $(C_7H_6NO_2)_3N$.

0.1536 g Substanz gaben 18.5 ccm Stickstoff bei 24° und 746.5 mm Druck.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 136.

²⁾ Michaelis und Paetow, Ann. Chem. 233, 79.

³⁾ Diese Berichte VI, 1056.

0.1983 g Substanz gaben 22.6 ccm Stickstoff bei 19° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	12.96	13.21	12.91 pCt.

Sie bildet farblose Krystalle, die bei 159° schmelzen und in Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich sind, und ist vielleicht mit der oben angeführten Verbindung von Strakosch identisch, deren Schmelzpunkt dieser zu 163° angiebt. Die als Hauptproduct bei der Nitrirung gebildete, in Alkohol leicht lösliche, harzartige Nitroverbindung konnte nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden. Sie wird in Eisessiglösung durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt, aber auch die so entstandene Base hat nur unerquickliche Eigenschaften.

218. B. Philips: Zur Kenntniss des Triphenylarsins.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

Da das Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3As$, das sich so leicht nach der Reaction von Michaelis und Reese¹⁾ erhalten lässt, noch wenig untersucht ist, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Michaelis einige Derivate desselben näher studirt. Das Arsin wurde in der früher beschriebenen Weise durch Einwirkung von 50 g Natrium auf ein Gemisch von 54 g Arsenchlorür und 101 g Chlorbenzol, verdünnt mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers erhalten. Die Reaction verläuft in der Regel ziemlich schnell und wird durch Zusatz von einigen Tropfen Essigesters noch beschleunigt. Jedoch empfiehlt es sich, dieselbe langsam vor sich gehen zu lassen eventuell durch Abkühlen zu mässigen, da dann stets ein reineres Arsin resp. eine bessere Ausbeute erhalten wird.

Während das Triphenylphosphin monoklin krystallisirt, bildet das Triphenylarsin, wie schon an anderer Stelle²⁾ angegeben, trikline Krystalle, die mit denen des Triphenylstibins isomorph sind und den-

¹⁾ Ann. Chem. 229, 296.

²⁾ Ann. Chem. 233, 40.