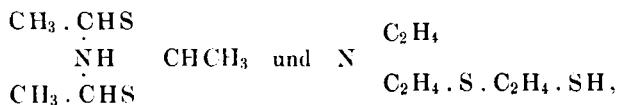


Masse nieder, die sich indessen fast augenblicklich unter Auftreten von Aldehydgeruch in eine braune Masse umwandelte. Mit Silberoxyd versetzt, zerfällt das jodwasserstoffsäure Dimethylthialdin vollständig unter Bildung von Schwefelsilber, so dass es nicht gelingt die freie Base abzuschneiden.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einer concentrirten Barytlösung und erwärmt langsam, so scheidet sich unter Auftreten von schwachem Aldehydgeruch ein gelbbraun gefärbter Niederschlag ab, dem mittelst Salzsäure Methylthialdin entzogen werden kann. Diese Beobachtung bestätigt, dass in der That das jodwasserstoffsäure Dimethylthialdin zu dem Methylthialdin in derselben Beziehung steht, wie das Tetramethylammoniumjodid zum Trimethylamin.

Durch diese Erkenntniss, die gleichzeitig beweist, dass das Methylthialdin eine tertiäre, das Thialdin eine secundäre Base ist, wird die Frage der Constitution des Thialdins ihrer Lösung erheblich näher gebracht. Denn wenn durch die Arbeiten Guareschi's¹⁾ bewiesen ist, dass die einzig discutirbaren Constitutionsformeln des Thialdins die folgenden sind:



so ist nunmehr nur die erste dieser Formeln dem Thialdin zuzuschreiben, welche auch schon früher von Erlenmeyer²⁾, Wislicenus³⁾, Erikson⁴⁾ u. A. als die wahrscheinlichste angenommen wurde.

490. R. F. Ruttan: Trimethyldiäthylamidobenzol.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXIII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Jahre 1872 machte A. W. Hofmann die Entdeckung, dass die halogenwasserstoffsäuren Salze der secundären, tertiären und quaternären Aniline bei hohen Temperaturen durch Wanderung der aliphatischen Gruppen aus dem Amidrest in den Benzolkern eine Umlagerung in die Salze der isomeren primären Basen erleiden. So wird beispielsweise das Jodhydrat des Methylanilins in das Jodhydrat des Toluidins verwandelt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3 \cdot \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$.

¹⁾ Gazzetta Chimica 9, 75; Diese Berichte XI. 1692.

²⁾ Lehrb. d. organ. Chem. 1867, 309.

³⁾ Lehrb. d. organ. Chem. 420 und 424. ⁴⁾ Bull. soc. chim. 38, 129.

Diese Reaction hat sich seitdem in der chemischen Industrie eingebürgert und wird besonders in den Werkstätten der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation im grossen Maassstabe zur Darstellung des Pseudocumidins angewandt. Durch die nämliche Reaction hat Hofmann vor Kurzem aus der letztgenannten Verbindung einen interessanten Körper, das Pentamethylanilin, bereitet, das ist das erste Homologe des Anilins, in welchem sämtliche Wasserstoffatome des Phenylrestes durch aliphatische Gruppen ersetzt sind¹⁾.

Es ist bekannt, dass diese Wanderung aus der Seitenkette in den Benzolkern keineswegs auf die Methylgruppe beschränkt ist. Hofmann selber hat gezeigt, dass die Phenylgruppe des Anilins in analoger Weise äthylirt und amyliert werden kann²⁾.

Es schien von Interesse festzustellen, bis zu welchem Grade eine solche Einführung anderer Radicale durch das Vorhandensein von Methylgruppen im Phenylreste des Anilins beeinflusst wird. In dieser Absicht habe ich das Pseudocumidin der Einwirkung des Aethylalkohols unterworfen, wobei primäres Trimethyldiäthylanilin, $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NH_2$, zu erwarten war. Der erste Schritt zur Darstellung dieser Verbindung war die Gewinnung des Diäthylcumidins. Hierzu wurde das getrocknete salzsaure Cumidin 4 Stunden lang mit etwas mehr als der theoretischen Menge Aethylalkohols im geschlossenen Rohre bei 120 — 130° digerirt.

Das Product bestand aus salzsaurem, äthylirtem Cumidin und aus etwas bei der Reaction entstandenem Aether. Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge stiegen das äthylirte Cumidin und der Aether auf die Oberfläche und konnten leicht abgeschieden werden. Durch Destillation wurde der Aether sofort entfernt, während die Base bei 220 — 230° überging.

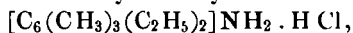
Es ist bemerkenswerth, dass diese Methode der Aethylirung beim Cumidin bessere Resultate liefert, als wenn man die Base in der üblichen Weise mit dem Haloïdester behandelt und die secundäre Base mit Alkali abscheidet. Ferner wird der kostspielige Aufwand an Jod vermieden.

Das Gemisch der secundären und tertiären Basen wird mit dem gleichen Gewicht Aethyljodid in Röhren eingeschlossen und nunmehr 8—10 Stunden lang auf 260° und 280° erhitzt. Bei gelungenen Versuchen bildet der Röhreninhalt nach dem Erkalten eine tiefrothe, kleisterartige Masse, welche sich nicht ausgießen lässt. Sie besteht aus einem Gemisch der Salze der neuen Base und anderer Amine mit einer Beimengung flüssiger Kohlenwasserstoffe und harziger Materien.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1821.

²⁾ Diese Berichte V, 720.

Die Kohlenwasserstoffe wurden mit Wasserdampf abgeblasen und die wässrige Lösung des Rückstandes filtrirt. Das auf Zusatz von Alkali auf der Oberfläche sich abscheidende, basische Oel wurde alsdann einer fractionirten Destillation unterworfen und der bei 286 bis 290° übergehende Antheil mit Salzsäure übergossen. Es krystallisirt ein Salz in Nadelbüscheln aus, welches in kaltem Wasser gar nicht, in heissem sehr wenig, in Alkohol jedoch ganz leicht löslich ist. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren war das Salz rein und erwies sich als salzsaures Trimethyldiäthylamidobenzol



welches folgende Werthe verlangt:

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
C	67.02	66.76	—	—
H	9.65	9.72	—	—
Cl	15.68	—	15.6	15.57.

Die freie Base bildet ein Oel, während das Pentamethylamido-benzol fest ist. Sie siedet zwischen 286—290° und besitzt das spezifische Gewicht 0.971. Anfangs farblos, wird sie beim Stehen an der Luft dunkel und zähflüssig.

Das Chlorhydrat giebt kein gut krystallisirendes Platindoppelsalz; mit Palladiumchlorid hingegen entstehen schöne, grüne, federartige Krystalle des Palladiumdoppelsalzes.

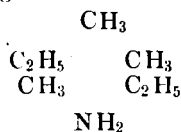
Die essigsauren und schwefelsauren Salze der Base sind sehr löslich und krystallisiren in Nadeln. Das Oxalat ist sehr schwer löslich und bildet quadratische Prismen. Das Acetylderivat



wird leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln und schmilzt bei 182°.

Dass die vorliegende Base ein primäres Amin ist, wurde durch die Hofmann'sche Isonitrilreaction mit Chloroform und Alkali nachgewiesen.

Nach den Untersuchungen Fröhlich's¹⁾ nehmen die Methylgruppen des Pseudocumidins die Stellungen 2, 4 und 5 ein, wenn die Amidogruppe bei 1 steht. Für die beiden Aethylgruppen in dem vor mir beschriebenen Derivate bleiben also nur noch die zwei Stellen (3 u. 5) übrig, folglich ist seine Constitution die folgende:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 2573.