

Von den Dialkylsubstitutionsproducten der mehrbasischen Ester interessirt mich in erster Linie der α -Diäthyläthenyltricarbonsäureester, $(C_2H_5)_2.C(COOC_2H_5).CH.(COOC_2H_5)_2$, welcher die noch nicht bekannte unsymmetrische Diäthylbernsteinsäure liefern muss und dessen Studium Hr. Ollino in meinem Laboratorium übernommen hat.

Riga, $\frac{1.}{13.}$ Juni 1888.

388. J. Plöchl: Ueber eine Reaction des Formaldehyds.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit der Auffindung einer bequemen Darstellungsweise des Formaldehyds durch O. Loew ist dieser interessanteste aller Aldehyde vielfach Gegenstand der chemischen Forschung gewesen.

Gelegentlich der im vorigen Jahre aufgefundenen Synthese von Pyridinbasen durch Einwirkung von Aldehyden der aliphatischen Reihe auf wässrige Salmiaklösung machte ich schon damals die Beobachtung, dass Salmiaklösung mit Formaldehyd erwärmt nach einiger Zeit deutlich den Geruch nach Trimethylamin zu erkennen giebt.

Bei genauerer Verfolgung dieser Reaction konnte diese Wahrnehmung nicht nur bestätigt, sondern auch ein Bild von dem hierbei sich vollziehenden Reactionsmechanismus in den einzelnen Phasen gewonnen werden.

Versetzt man eine neutrale Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salmiak oder einem anderen Ammoniaksalz, so tritt sofort stark saure Reaction auf, welche sich sogar auf Tropaeolin bemerkbar macht. Ob hierbei sogleich Hexamethylentetramin oder eine andere Formoverbindung entsteht, müssen erst weitere Versuche ergeben. Erwärmt man diese Lösung auf dem Wasserbad, so findet alsbald eine regelmässige Kohlensäureentwicklung statt. Wird das Erhitzen mit überschüssigem Formaldehyd solange fortgesetzt, bis kein Gas mehr entweicht, so kann man die Reaction als beendet betrachten. Bei Anwendung von 10 gr schwefelsaurem Ammoniak und 150 g einer 16procentigen Formaldehydlösung war nach 50stündigem Erhitzen dieser Punkt erreicht.

Zur Ausführung dieser Operation eignet sich am besten eine Druckflasche, da beim Erhitzen in offenen Gefässen durch die entweichende Kohlensäure viel Formaldehyd mitgerissen wird. Selbst-

verständlich muss die Flasche zur Verminderung des Druckes von Zeit zu Zeit geöffnet werden. Dampft man nach Beendigung der Reaction die noch nach Formaldehyd riechende Flüssigkeit ein, so besteht der syrupöse Rückstand lediglich der Hauptmenge nach aus Trimethylaminsulfat neben geringen Mengen von Formodimethylaminsulfat. Beide konnten in Form ihrer Platinsalze isolirt und analysirt werden. Das Platinat des Trimethylamins wurde auch krystallographisch identificirt. — Die Platindoppelverbindung des Formodimethylamins krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Prismen. Wiederholtes Kochen mit Wasser verträgt das Salz nicht, da hierbei der Geruch nach Formaldehyd bemerkbar wird und eine in Wasser schwer lösliche Platinverbindung sich alsbald abzuschcheiden beginnt.

Aus diesem Resultat darf man wohl den Schluss ziehen, dass der Reactionsmechanismus in drei auf einander folgenden Phasen vor sich geht und durch die nachstehenden Gleichungen ausgedrückt werden kann:

1. $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 3\text{CH}_2\text{O} = \text{SO}_4(\text{NH}_3\text{CH}_3)_2 + \text{CO}_2 + \frac{3}{2}\text{D}$
2. $\text{SO}_4(\text{NH}_3\text{CH}_3)_2 + 3\text{CH}_2\text{O} = \text{SO}_4(\text{NH}_2[\text{CH}_3]_2)_2 + \text{CO}_2^1)$ \curvearrowright
3. $\text{SO}_4(\text{NH}_2[\text{CH}_3]_2)_2 + 3\text{CH}_2\text{O} = \text{SO}_4(\text{NH}[\text{CH}_3]_3)_2 + \text{CO}_2^2)$ \curvearrowright

Hat man die Reaction mit einer ungenügenden Menge Formaldehyd ausgeführt, oder dieselbe frühzeitig unterbrochen, so gelingt es manchmal auch die Formverbindung des Monomethylamins durch alkoholische Pikrinsäure abzuschneiden. Es ist indess schwer aus dem Basengemisch irgend eine derselben in reinem Zustande zu isoliren.

Dass aber die Reaction im angedeuteten Sinne verläuft, lässt sich auch noch direct auf anderem Wege nachweisen.

Wenn nämlich die oben angeführte Reaction mit der Bildung des Trimethylamins ihr Ende erreicht, indem als Zwischenglieder Mono- und Dimethylamin bezw. deren Formverbindungen auftreten, so müssen diese beiden selbst mit Formaldehyd die gleiche Reaction eingehen wie der Salmiak.

Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung.

Bringt man Mono- und Dimethylaminchlorhydrat mit Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so bilden sich zunächst wenigstens theilweise die Formverbindungen der genannten Basen²⁾. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad entwickelt sich in beiden Fällen Kohlensäure, beim Monomethylaminchlorhydrat bei weitem mehr als beim Dimethylaminsalz, bis die Reaction mit der Bildung

¹⁾ Die dem Monomethylamin und Dimethylamin entsprechenden Formverbindungen treten natürlich als Zwischenglieder auf.

²⁾ Kolotow, Diese Berichte XVIII, Ref. 611.

einer gewissen Menge Trimethylamin ihr Ende erreicht hat, welches selbstverständlich durch Formaldehyd in diesem Sinne nicht weiter reducirt werden kann.

Reines salzsaures Trimethylamin mit Formaldehydlösung erhitzt bleibt ganz unverändert; es tritt keine Spur Kohlensäure auf.

Diese Versuche sollen mit anderen Aminen fortgesetzt werden.

München, den 20. Juni 1888.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

389. H. v. Pechmann und Hermann Müller: Ueber neue Diketone der aromatischen Reihe.

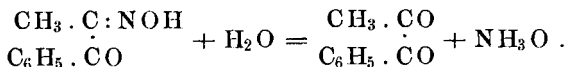
[Aus dem⁴ chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Nach der Darstellung des Diacetyls¹⁾ und seiner Homologen war es naheliegend, das dabei angewendete Verfahren für die Gewinnung der noch unbekanntenen »gemischten« 1, 2-Diketone, in welchen die Diketogruppe einerseits ein Alkyl, andererseits ein aromatisches Kohlenwasserstoffradikal trägt, zu verwerthen.

Die zu diesem Zwecke begonnene Untersuchung hat, entgegen einer früheren Angabe, ergeben, dass die allgemeine Methode der Spaltung der Nitrosoketone durch Säuren auch hier glatt zum erwünschten Ziele führt. Als Beispiel theilen wir über den einfachsten Vertreter der neuen Diketone, das

Acetylbenzoyl, Methylphenyldiketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Folgendes mit²⁾. Die Verbindung entsteht bei der Destillation des α -Nitrosopropiophenons mit verdünnten Säuren nach der Gleichung:



Das erwähnte Nitrosoketon wurde nach dem allgemeinen Victor Meyer'schen Verfahren aus Methylbenzoylessigäther dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, welche bei 113° schmelzen.

¹⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte XXI, 1411.

²⁾ Ein Methoxyderivat des Acetylbenzoyls ist bereits von Toennies, diese Berichte XX, 2983, erhalten worden.