

Wenn Ladenburg noch einige Unterschiede in seinen und meinen Beobachtungen hervorhebt, so scheinen mir diese nicht recht ausschlaggebend zu sein, da sie sich besonders auf Verbindungen mit unscharfem Schmelzpunkte beziehen, während bei dem glattschmelzenden Zinnchlorürdoppelsalz völlige Uebereinstimmung constatirt wurde.

Vom Pikrat giebt Ladenburg den Schmelzpunkt bei 235—236°, ich dagegen bei 240—241° an; ich bemerkte aber dazu, dass schon von 235° an ein Zusammensintern eintritt.

Das Goldsalz schmilzt nach Ladenburg bei 199—201°, nach mir bei 215—216°, fängt aber nach meinen Beobachtungen schon bei 210° an zusammenzusintern.

Etwas glatter schmilzt das Platinsalz und zwar sowohl von der Base aus Acetobutylalkohol, als auch aus  $\alpha$ -Picolin übereinstimmend bei 194—195°.

München, techn. Hochschule, den 9. März 1898.

110. A. Partheil und Th. Schumacher:  
Einwirkung primärer, secundärer und tertiärer Basen  
auf *o*-Xylylenbromid.

(Eingegangen am 23. März.)

Im Verfolg von Untersuchungen, welche bezweckten, den Umfang der Geltung der Kleine'schen Regel<sup>1)</sup> festzustellen, dass nämlich die directe Additionsfähigkeit der tertiären Amine der Fettreihe an Dibromsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe bedingt sei durch das Vorhandensein zweier  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppen, haben wir unter Anderem auch das *o*-Xylylenbromid in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen. Da bisher nur wenige Arbeiten über die Einwirkung von Basen auf *o*-Xylylenbromid vorlagen, haben wir auch secundäre und primäre Amine mit demselben in Reaction versetzt. Die den gleichen Gegenstand betreffende Abhandlung von M. Scholtz<sup>2)</sup> veranlasst uns, die hierbei von uns erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen, da wir glauben, dass dieselben eine vielleicht erwünschte Ergänzung jener Arbeit bilden.

Die Einwirkung von Anilin auf *o*-Xylylenbromid ist bereits von Leser<sup>3)</sup> studirt worden. Er erhielt dabei das *o*-Xylylendianilid,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , welches bei 172° schmilzt, wäh-

<sup>1)</sup> G. Kleine, Inaugural-Dissert. Marburg, 1893, S. 70.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 414.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 1825.

rend unter den von Scholtz gewählten Bedingungen das bei 165° schmelzende *N*-Phenyl-Dihydroisindol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_5$ , entsteht. Wir haben, nach den Angaben Leser's arbeitend, den bei 172° schmelzenden Körper ebenfalls erhalten, haben denselben aber seiner Zeit nicht analysirt, was jetzt freilich nöthig sein wird. Denn, wenn das Anilin unter verschiedenen Versuchsbedingungen in verschiedenem Sinne mit *o*-Xylylenbromid reagirt, so wird man dasselbe auch bei den übrigen von Scholtz untersuchten Basen voraussetzen dürfen.

Das *o*-Toluidin hat uns freilich, im Rohr mit *o*-Xylylenbromid und Alkohol auf 100° erhitzt, dasselbe Xylylendi-*o*-toluidid geliefert, welches Scholtz in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt.

Die dem *p*-Anisidinderivat entsprechende *p*-Phenetidinverbindung,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , schmilzt bei 204–205°. Es sind weisse, atlasglänzende Krystallblättchen, die selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich sind.

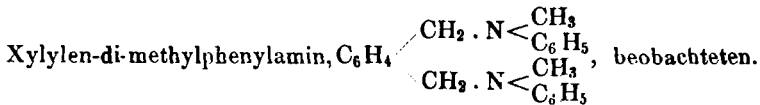
Während Scholtz das Xylylenpiperidoniumbromid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle \overset{\cdot}{N} = C_3H_{10}$ , in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt, stellten wir diesen Körper dar, indem wir die beiden Componenten im Rohr bei 100° in alkoholischer Lösung auf einander einwirken liessen. Den Schmelzpunkt<sup>1)</sup> des Goldsalzes fanden wir bei 118°, das Platinsalz schmilzt bei 227° unter Verkohlung. Das in farblosen Nadeln krystallisirende Quecksilberchlorid-doppelsalz zeigte den Schmp. 185°.

Das Xylylendipiperidyl,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot N : C_3H_{10} \\ CH_2 \cdot N : C_3H_{10} \end{array} \right\rangle$ , gewann Scholtz durch Erhitzen des Xylylenpiperidoniumbromids mit Piperidin auf 200°; wir erhielten die Verbindung, indem wir wässrige Piperidinlösung auf *o*-Xylylenbromid bei Zimmertemperatur einwirken liessen. In dem Maasse, wie hierbei das Bromid in Lösung geht, scheidet sich auf der Oberfläche der wässrigen Lösung das Xylylendipiperidyl ab. Sein Platinsalz schmolz bei 247–248° unter Schwärzung, das Goldsalz bei 208–209°. Es liefert ferner ein Pikrat, welches sich bei 225° bräunt und bei 227° unter Zersetzung schmilzt.

Den Schmelzpunkt des Xylylendiäthylammonium-Goldchlorids fanden wir bei 118°, den des Platinsalzes, ebenso wie Scholtz, bei 225°.

<sup>1)</sup> Sämmtliche Schmelzpunkte sind mit dem Roth'schen Apparat bestimmt.

Ferner liessen wir in alkoholischer Lösung Methylanilin auf *o*-Xylylenbromid einwirken, wobei wir ebenfalls die Bildung von

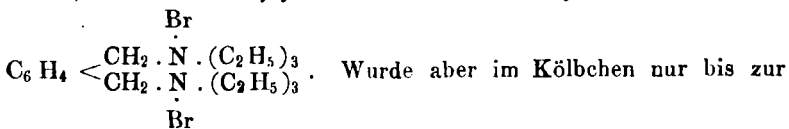


Die Annahme von Scholtz, dass tertiäre Amine nur unter Bildung von Diammoniumverbindungen auf *o*-Xylylenbromid einwirken könnten, vermögen wir nicht zu bestätigen. Zunächst ist es uns nicht gelungen, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen Dimethylanilin mit *o*-Xylylenbromid reagirt. Stets konnten aus dem Reactionsproduct beide Körper unverändert wiedergewonnen werden.

Mit Trimethylamin erhielten wir das Xylylen-di-trimethylammoniumbromid,  $C_6H_4 \begin{matrix} Br \\ \text{CH}_2 \cdot N(CH_3)_3 \\ \text{CH}_2 \cdot N(CH_3)_3 \end{matrix}$ , durch Ueber-

schichten der alkoholischen Lösung mit Aether in farblosen Prismen, welche bei  $207-208^\circ$  schmolzen. Das Platinsalz,  $C_6H_8[N(CH_3)_3]_2PtCl_6 + \frac{1}{2}H_2O$ , bildet lange, dünne, sehr zerbrechliche Nadeln von orangerother Farbe, welche bei  $253^\circ$  unter Schwärzung aufschäumen. Die dünnen, gelben Nadeln des Goldsalzes schmelzen bei  $249-250^\circ$ . Das Quecksilbersalz,  $C_6H_8[N(CH_3)_3Cl]_2HgCl_2$ , krystallisirt aus Wasser in langen, derben, farblosen Nadeln, Schmp.  $179-180^\circ$ .

Mit Triäthylamin in alkoholischer Lösung im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, lieferte das *o*-Xylylenbromid das Di-Triäthylammoniumbromid,



Lösung des Bromids erwärmt, so war das Mono-Triäthylammonium-

bromid,  $C_6H_4 \begin{matrix} Br \\ \text{CH}_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \\ \text{CH}_2 \cdot Br \end{matrix}$ , entstanden. In analoger Weise erhielt Roth<sup>1)</sup> aus dem Trimethylenbromid durch Einwirkung von Trimethylamin das Hexamethyltrimethylen-diaminbromid,  $C_3H_6 \begin{matrix} > N_2 Br_2 \\ (CH_3)_6 \end{matrix}$ , während Weiss<sup>2)</sup> aus denselben Körpern zu dem Trimethylamintrimethylenbromid,  $(CH_3)_3N \cdot C_3H_6Br$ , gelangte.

Br

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1351.

<sup>2)</sup> J. Weiss, Inaug.-Dissert. Erlangen, 1887.

Das Xylylen-di-triäthylammoniumplatinchlorid ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Durch directe Fällung erhalten, schmilzt es unter Zersetzung bei 237—238°.

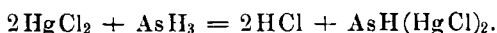
Das Goldsalz der Monotriäthylaminverbindung schmilzt bei 115—116°. Ausführliches über die vorstehend beschriebenen Reactionen, sowie über die Einwirkung einer Anzahl von Alkaloiden auf das *o*-Xylylenbromid werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.

Bonn, den 19. März 1898.

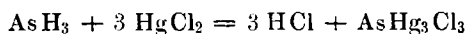
### III. A. Partheil und E. Amort: Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid.

(Eingegangen am 23. März.)

Bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid in wässriger oder alkoholischer Lösung entsteht zuerst ein gelb gefärbter Niederschlag, welcher nach Franceschi<sup>1)</sup> die Zusammensetzung  $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$  besitzt.



Setzt man das Einleiten des Arsenwasserstoffs in die durch die ausgeschiedene gelbe Verbindung trübe Lösung des Quecksilberchlorids weiter fort, so nimmt der Niederschlag eine braune Farbe an. H. Rose<sup>2)</sup> hat diesen braunen Körper analysirt und ihm die Formel  $\text{AsHg}_2\text{Cl} + \text{HgCl}_2$  zuerteilt. Zu demselben Ergebnis gelangte Lohmann<sup>3)</sup>. Er stellt für die Bildung des braunen Niederschlages die Umsetzungsleichung:



auf.

Man wird nicht fehlgreifen, wenn man den gelben Körper auffasst als Arsenwasserstoff, in welchem zwei Wasserstoffatome, den braunen aber als Arsenwasserstoff, in welchem alle drei Wasserstoffatome durch — HgCl-Gruppen ersetzt sind:



Eine Reihe von Versuchen, auch das noch unbekanntes Glied  $\text{AsH}_2\text{HgCl}$  darzustellen, in welchem nur ein Wasserstoffatom des Arsen-

<sup>1)</sup> L'Orosi 13, 289.

<sup>2)</sup> Poggend. Ann. 51, 423.

<sup>3)</sup> Pharmaceutische Zeitg. 1891, No. 95 und 96.