

unter Blasenwerfen. Beim Erhitzen im Porzellantiegel blieb endlich reines Jodsilber zurück, welches in der That in dieser Weise quantitativ bestimmt werden konnte (Analyse 2a).

Das Verhalten des Doppelsalzes lässt sich am besten unter Berücksichtigung der Reaction $[RJ, n AgJ] \leftrightarrow RJ + n AgJ$ begreifen; das Doppelsalz ist also unter Wasser nur beständig, wenn dieses RJ gelöst hält; doch genügt, im Gegensatz zu anderen Doppelsalzen des Jodsilbers, eine nur geringe Menge RJ, indem das Doppelsalz beim Kochen mit einer einprocentigen Lösung von Tetraäthylammoniumjodid noch nicht gelbstichig wird; dies muss auf ungewöhnlicher Kleinheit entweder der Löslichkeit oder der Dissociationsconstante des Doppelsalzes beruhen. Nimmt man dagegen die Jodionen aus der Lösung völlig oder beinahe weg, so wird das Doppelsalz völlig zersetzt; so habe ich den totalen Jodgehalt als Jodsilber einfach durch Erwärmen des Doppelsalzes mit einer verdünnten Silbernitratlösung bestimmt; ebenso den Gehalt an AgJ durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, welche das Jod von RJ entfernte; kleine, in Lösung gegangene Mengen Silber wurden durch Abdunsten des Filtrats zur Trockne und Zusatz von ein wenig Jodwasserstoffsäure zurückgewonnen. — Die Analysen wurden mit zwei verschiedenen Präparaten, 1 und 2, ausgeführt. Sie stimmten mit der Formel $(C_2H_5)_4NJ + 2AgJ$.

	Berechnet	Gefunden
C	13.20	(1) 13.42, (2) 13.53:
H	2.75	(1) 3.02, (2) 2.92.
AgJ	64.65	(1) 64.24, (2) 64.28, (2a) 64.15.
J	52.41	(1) 52.31, (2) 52.01.

Upsala, Universitätslaboratorium.

26. D. Strömholm: Tetraalkylpiperazoniumverbindungen.

(Eingegangen am 20. December 1902.)

Bei Untersuchungen über Quecksilberhaloïddoppelsalze und über Superjodide wollte ich auch ähnliche Verbindungen des Tetramethylpiperazoniums darstellen; in der Literatur habe ich dann über Tetraalkylpiperazoniumverbindungen nebst einer Notiz von A. W. Hofmann (Proc. 11, 278), dass er aus Piperazin und Jodäthyl u. a. auch $(C_2H_5)_2N_2(C_2H_5)_4J_2$ erhalten, nur eine Angabe von W. van Rijn (Centralblatt 1898, I, 380) gefunden, dass Piperazin nur drei Alkyle addirt, dass also Tetraalkylderivate nicht darzustellen sind. Ich will daher einige Analysen solcher Körper mittheilen.

Tetramethylpiperazoniumverbindungen.

Das Jodid $C_4H_8N_2(CH_3)_4J_2$ wurde erhalten, als Piperazin in verdünnter Lösung auf dem Wasserbade mit 4 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Natriumhydrat erhitzt wurde; die Lösung roch ein wenig nach Trimethylamin; die Ausbeute war nicht gut.

Ber. J 63.82. Gef. J 63.58, 63.78.

Eine Probe wurde auch aus Dimethylpiperazin, durch Erhitzen der Wasserlösung mit Jodmethyl in geschlossenem Rohre im Wasserbade dargestellt.

Das Jodid ist in heissem Wasser ziemlich löslich, in kaltem dagegen sehr schwer löslich; es wurde gegen 300° zersetzt. — Die Doppelsalze des Chlorids mit Quecksilberchlorid sowie die Superjodide $R^{II}J_6$ und $R^{II}J_{10}$ werden an anderer Stelle beschrieben; sie sind von Wichtigkeit, weil Tetramethylammonium, dessen Entstehen bei der Bildungsreaction nicht ausgeschlossen war, völlig verschiedene Verbindungen giebt. — Das Chloroplatinat $(C_4H_8N_2(CH_3)_4)PtCl_6$ wurde als ein auch in heissem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag erhalten.

Ber. Pt 35.33. Gef. Pt 35.34.

Als eine Lösung des Hydrats (durch Silberoxyd dargestellt) 10 Stunden im kochenden Wasserbade in einer Druckflasche erhitzt wurde, entstand ein reichlicher rothbrauner Niederschlag; in der filtrirten Lösung, welche kalte Chamäleonlösung sofort reducirte, war nach dem Entfernen einer ziemlich kleinen Menge des unangegriffenen Tetramethylpiperazoniums als Jodid, neben ein wenig einer flüchtigen Base, nur wenig einer Base enthalten, deren Chlorid Platinchlorid sofort reducirte. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Zersetzung in demselben Sinne wie diejenige von Dialkylpiperidiniumhydrat geschehen ist; weil das Reactionsproduct hier nicht flüchtig ist und daher nicht in dem Maasse wie es entstand, aus der heissen Flüssigkeit entfernt werden kann, wird es fast völlig zersetzt.

Diäthylpiperazin wurde beim Erhitzen von Jodäthyl und Piperazin in ziemlich schlechter Ausbeute gewonnen. Es sott bei $169-171^\circ$ (165° nach Schmidt und Wichmann). Das Chloroplatinat enthielt 35.32 anstatt ber. 35.33 pCt. Pt. Als es in wasserfreiem Aether mit überschüssigem Jodmethyl versetzt wurde, entstand sogleich eine ölige Trübung, nach einiger Zeit hatte sich eine grosse Masse weisser Krystalle ausgeschieden. Die Analyse des Chloroplatinats deutete auf eine Mischung von Monomethyldiäthyl- und Dimethyldiäthyl-Piperazonium-Verbindung. Ber. 34.45 bzw. 33.62 pCt. Pt, gef. 34.15 pCt. Pt. — Als Diäthylpiperazin in Wasserlösung mit Jodmethyl im Rohre im Wasserbade erhitzt wurde, entstand Dimethyldiäthylpiperazonium-

jodid; es war bei weitem löslicher in Wasser als das Tetramethylpiperazoniumjodid. Es wurde in das Chloroplatinat, $C_4H_8N_2(CH_3)_2(C_2H_5)_2.PtCl_6$, übergeführt.

Ber. Pt 33.62. Gef. Pt 33.75.

Das Chloroplatinat war auch in warmem Wasser ausserordentlich schwer löslich; ähnliche Lösungsverhältnisse zeigte das Chloroaurat; das Pikrat war in Alkohol unlöslich, in warmem Wasser ziemlich schwer löslich.

Upsala, Universitätslaboratorium.

27. A. Bistrzycki und C. Herbst: Triphenylessigsäure aus Diphenylchloroessigsäure.

(Eingeg. am 22. December 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor kurzem hat der Eine von uns gemeinsam mit Wehrbein¹⁾ ein bequemes Verfahren angegeben, um tertiäre, rein aromatische Säuren durch Condensation von Benzilsäure mit Homologen des Benzols darzustellen. Aus letzterer Säure und Toluol wurde so die Diphenyl-*p*-tolylelessigsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3).COOH$, erhalten.

Unsere Versuche, diese Methode auch auf das Benzol selbst auszudehnen, um in analoger Art zu der besonders interessanten Triphenylessigsäure zu gelangen, schlugen fehl. Kocht man Benzilsäure, in überschüssigem Benzol gelöst, mit Zinntetrachlorid, so wird sie fast quantitativ zu der sogenannten Dibenzilsäure²⁾, $C_{28}H_{22}O_5$, anhydrisirt. Eine Einwirkung auf das Benzol findet dabei nicht statt.

Wir haben indessen gefunden, dass die Triphenylessigsäure, welche bisher nicht leicht zu erhalten war, von der Benzilsäure aus indirect unschwer zugänglich ist, indem die Benzilsäure zunächst in die Diphenylchloroessigsäure übergeführt und diese dann mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid condensirt wird.

Die bis jetzt noch nicht beschriebene

Diphenylchloroessigsäure, $(C_6H_5)_2CCl.CO_2H$,

lässt sich leicht erhalten, wenn man 20 g käufliche Benzilsäure mit 20 ccm Phosphoroxychlorid so lange gelinde erwärmt (nicht kocht), bis die Säure in Lösung gegangen ist und das Gemisch sich roth zu färben beginnt. Die beim Erkalten zu einem dicken Brei erstarrte Mischung wird in ungefähr 1 L kaltes Wasser eingetragen und damit

¹⁾ Bistrzycki und Wehrbein, diese Berichte 34, 3080 [1901].

²⁾ Jena, diese Berichte 2, 385 [1869].