

auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Es trat fast sofort Entfärbung und nach Zusatz von Wasser beim Erkalten reichliche Ausscheidung von Krystallen ein. Dieselben wurden abfiltrirt, im Vacuum getrocknet, in Benzol aufgenommen, mit Ligroin gefällt und so in Form wasserheller, sternförmig gruppirter, kleiner Prismen erhalten. Im Capillarrohr erwärmt, gehen sie wieder in die Formazylverbindung über und schmelzen wie diese bei 127° . Dieselbe Rückbildung erleiden sie bei längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen, doch bleibt dieselbe allem Anschein nach auf die Oberfläche der einzelnen Krystalle beschränkt. Es konnte wenigstens nach längerer Zeit durch Umkrystallisiren der vollständig roth gewordenen Verbindung wieder das farblose Product in fast quantitativer Ausbeute zurück erhalten werden.

0.1644 g Sbst.: 25.6 ccm N (19.5° , 759 mm).

$C_{20}H_{20}N_4$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.92.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

423. S. Gadomska und H. Decker: Ueber Dimethyldiphenylammoniumsalze.

(Eingegangen am 7. Juli 1903.)

Bekanntlich gelingt es nicht, Jodalkyle an Methyldiphenylamin zu addiren. Diese Thatsache gab zu weitgehenden Schlüssen¹⁾ und Speculationen über die Grenze der Additionsfähigkeit des dreiwertigen Stickstoffes überhaupt Anlass, und die Existenz von quartären Diphenylammoniumsalzen wurde unwahrscheinlich. Als Grund konnte die sterische Hinderung oder Sättigung des Stickstoffatoms durch die beiden Phenylreste angenommen werden.

Indessen haben diese Gründe und die mit ihnen zusammenhängenden Anschauungen seit der Darstellung des Tetraphenylmethans sehr an Boden verloren.

In der That gelingt es auch ohne Schwierigkeiten, an das Methyldiphenylamin Methylsulfat zu addiren. Man erwärmt molekulare Mengen 2 Stdn. auf $140-150^{\circ}$. Die glasartig erstarrende Masse besteht hauptsächlich aus methylschwefelsaurem Dimethyldiphenylammonium. Sie wird in Wasser gelöst, worauf man durch Alkalien geringe Mengen der unveränderten, tertiären Base abscheidet. Beim Eindampfen

¹⁾ Eine Literaturzusammenstellung über diese Frage enthält J. Schmidt: Ueber Halogenalkylate etc. Stuttgart 1899, S. 50: »Zwei direkt mit dem Stickstoff verbundene Benzolkerne heben die Additionsfähigkeit eines tertiären gemischt aromatischen Amins vollständig auf.«

erhält man das quartäre Salz als zerfliessliche, farblose Krystalle mit allen den echten quartären Salzen eigenthümlichen Eigenschaften: rein bitterer Geschmack, neutrale Reaction, Unzersetzlichkeit durch Alkalien in wässriger Lösung. Es ist seiner Zerfliesslichkeit wegen zur Analyse nicht geeignet und wurde durch Behandlung mit Wasser in das Sulfat übergeführt und dieses in das etwas schwerer lösliche

Dimethyldiphenylammoniumjodid.

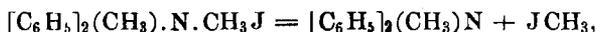
Eine concentrirte Lösung des quartären Sulfates fällt man mit einer gesättigten Lösung von Jodkalium. Es scheiden sich reichlich farblose Nadeln aus, die abgesogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von anhängendem Kaliumsulfat gereinigt werden. Das Jodid ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas weniger in Alkohol, ganz unlöslich in Aether und Benzol. Zur Analyse wurde es im Exsiccator getrocknet bis zum constanten Gewicht.

0.1941 g Sbst.: 0.3704 g CO₂, 0.1962 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 722 mm).

C₁₄H₁₆NJ. Ber. C 51.7, H 4.9, N 4.3.

Gef. » 51.9, » 4.9, » 4.4.

Die Verbindung schmilzt bei etwa 163° und entwickelt höher erhitzt Jodmethyl, während Methyldiphenylamin zurückbleibt und sich an der Luft bläut. Wir haben diese Spaltung quantitativ zu verfolgen gesucht, indem wir das Methyljodid in einer alkoholischen Silbernitratlösung auffingen und als Jodsilber bestimmten. 0.1228 g Substanz gaben 38 pCt. Jodmethyl und hinterliessen 59 pCt. der tertiären Base, während sich für den vollständigen Zerfall nach der Formel



44 und 56 pCt. berechnen würden.

Diese Zersetzung vollzieht sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen der wässrigen Lösung¹⁾. Die Bildung von tertiärer Base ist durch den Geruch wahrnehmbar.

Wir haben es hier offenbar mit einem umkehrbaren Process zu thun, und sowohl das Gemisch von Jodmethyl und tertiärer Base, als auch das quartäre Ammoniumjodid streben mit verschiedener Geschwindigkeit einem bestimmten von Temperatur, Druck und Mengenverhältnissen abhängigen Gleichgewichtszustande zu. Unter den bisher gewählten Bedingungen scheint die Menge des entstehenden Ammoniumjodids im ersten Falle unterhalb der Grenze des analytisch Nachweisbaren gestanden zu haben.

¹⁾ Aehnliches ist bei vielen quartären Basen in geringem oder höherem Grade beobachtet worden.

Diese Auffassung unterscheidet sich wesentlich von der Annahme, die Reaction zwischen Jodmethyl und der tertiären Base finde überhaupt nicht statt, die gerechtfertigt wäre, wenn das quaternäre Jodid nicht existenzfähig wäre.

Der Grund für die ausserordentliche Verlangsamung der Reaction, der für eine Anzahl von ähnlichen Fällen als »Sterische Hinderung« bezeichnet wird, ist die Ansammlung grösserer Atomcomplexe in der Nähe des reagirenden Atoms. Wenn man für die geschilderten Verhältnisse den Ausdruck »Sterische Verlangsamung« wählt, so würde die sterische Hinderung als Grenzfall derselben zu betrachten sein. In dieser Definition würde die sterische Hinderung keineswegs den Schluss erlauben, das betreffende Additions- oder Reactions-Product sei nicht existenzfähig und komme deshalb eben nicht zu stande. Es wird verständlich, wie durch die Wahl energischer wirkender Reagentien oder labilerer Gruppen die sterische Verlangsamung compensirt wird und man zum gesuchten Körper gelangt.

Universitätslaboratorium Genf.

424. Richard Amberg: Ueber die Elektrolyse alkalischer Zinklösungen.

[XIV. Mittheilungen über Elektroanalyse aus dem elektrochemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen].

(Eingegangen am 9. Juli 1903.)

Die quantitative elektrolytische Fällung von Zink aus schwach sauren Lösungen erfordert eine ständige Aufsicht; die Verwendung alkalischer Lösungen ist zwar des Oefteren in der Literatur erwähnt, niemals aber systematisch durchgeführt worden, sodass die vorhandenen Angaben sich nicht ohne Weiteres auf alle Fälle übertragen lassen. Zudem brachten die Arbeiten von Hantzsch¹⁾ und Rubenbauer²⁾ in die Beurtheilung der Constitution alkalischer Metalllösungen neue Gesichtspunkte, die möglicherweise zur Aufklärung des elektrolytischen Verhaltens solcher Lösungen dienen konnten.

Nach Hantzsch (l. c.) verdient Zinkhydrat kaum noch den Namen einer Säure, »da Alkalizinkate in wässriger Lösung sich in erheblicher Menge überhaupt nicht nachweisen liessen«. Darnach scheinen alkalische Zinklösungen »die Hauptmenge des Zinkhydrats in kolloidaler Form zu enthalten«. Wie auch seine Messungen der

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289. ²⁾ ibidem 39, 331.