

vollständig in der Hand zu behalten. — Zu einer Lösung von 3 g Magnesium und 25 g α -Bromnaphthalin in 50 ccm absolutem Aether werden 9 g Aldehyd, in absolutem Aether gelöst, tropfenweise unter Kühlung zufließen gelassen. Das Reactionsproduct schied sich als weiss-graue, pulvrige Masse ab. Das Endproduct war eine graue, harte Krystallmasse, die zur Reinigung mehrmals in Benzol gelöst und durch Petroläther gefällt wurde. Die rein-weissen Krystalle bilden deutliche Prismen vom Schmp. 97—98°. Der Körper löst sich in Wasser und Petroläther sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in den übrigen, gebräuchlichen Lösungsmitteln und zeigt, wie viele Naphtylderivate, starke Halochromie:

Der Körper löst sich in:

kaltem Eisessig farblos, heissem Eisessig tief orangeroth, concentrirter Schwefelsäure dunkelviolet, auf Wasserzusatz rosa, in verdünnter Salzsäure intensiv roth, in Salpetersäure bordeauröth.

Die Rohausbeute betrug 15 g = 90 pCt. der Theorie.

0.1469 g Sbst.: 0.4422 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

C₁₉H₁₉NO. Ber. C 82.31, H 6.86.

Gef. » 82.10, » 7.04.

Das Platindoppelsalz lässt sich aus starker Salzsäure umkrystallisiren. Hexagonale, aber meist unregelmässige Blättchen, die im Schmelzpunktsröhrchen über 230° noch unverändert sind.

Versuch zur Darstellung eines Phenylurethans.

1.4 g Carbinol und 0.6 g Phenyl-*i*-cyanat werden, jedes in wenig trockenem Benzol gelöst, im Kölbchen auf vorgewärmtem Sandbade rasch zum Sieden erhitzt und mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr sich selbst überlassen. Nach 8 Tagen war bis auf geringe Spuren von Diphenylharnstoff, die sich gebildet hatten, eine Reaction noch nicht eingetreten.

82. Franz Sachs und Ludwig Sachs: Ersatz des Aldehydsauerstoffs durch zwei einwerthige Kohlenwasserstoffreste mittels der Grignard'schen Reaction.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin; vorgetragen in der Sitzung am 9. Januar 1905 von Hrn. F. Sachs.]

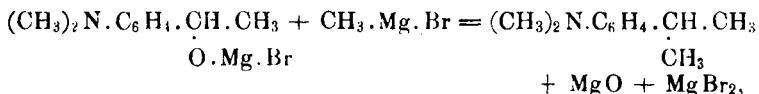
(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Wie in der voranstehenden Mittheilung gezeigt wurde, liefert der *p*-Dimethylamino-benzaldehyd bei der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen die normalen Reactionsproducte, secundäre Alkohole, welche ihrerseits leicht Wasser abspalten und in ungesättigte Verbindungen übergehen.

Nur in dem einen Falle, beim Methyl-*p*-Dimethylaminophenylcarbinol, ist uns diese Wasserabspaltung nicht gelungen. Um sie zu erreichen, wandten wir u. a. auch das von Klages angegebene Verfahren zur Wasserabspaltung durch Erhitzen des magnesiumhaltigen Reactionsproductes mit überschüssigem Alkylmagnesiumhalogenid auf 100° an. Wir erhielten hierbei allerdings eine neue Verbindung, welche sich zwar als Base und als sauerstofffrei erwies; die bei ihrer Verbrennung sowie bei der Analyse ihrer Salze erhaltenen Zahlen stimmten jedoch keineswegs mit den für Dimethylamino-styrol berechneten überein, trotzdem wir, wie die zahlreichen übereinstimmende Werthe bei der totalen Verbrennung des gut krystallisirenden Platindoppelsalzes bewiesen, eine einheitliche Substanz vor uns hatten. Als wir dann noch das durch Sublimation gereinigte salzsaure Salz vollständig durchanalysirt hatten, gelang es uns, aus den gefundenen Zahlen eindeutig nachzuweisen, dass unsere Verbindung nicht die Zusammensetzung C₁₀H₁₃N, d. i. (ClH₃)₂N.C₆H₄.CH:CH₂, sondern die Formel C₁₁H₁₇N, also um CH₄ mehr, besitzt. Hiermit stimmten nun auch die bei der Analyse der Base selbst gefundenen Werthe gut überein, denen wir anfangs, da wir es mit einer Flüssigkeit zu thun hatten, welche ja trotz scharfen Siedepunktes nicht unbedingt einheitlich zu sein brauchte, nicht völlig vertrauen durften.

Die Deutung dieses Analysenergebnisses ist nur auf einem Wege möglich: Zunächst bildet sich aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Methylmagnesiumbromid das normale Reactionsproduct (vergl. die voranstehende Arbeit) (CH₃)₂N.C₆H₄.CH(CH₃).O.Mg.Br.

Auf dieses wirkt die im Ueberschuss vorhandene magnesiumorganische Verbindung bei der hohen Temperatur weiter ein nach der Gleichung:



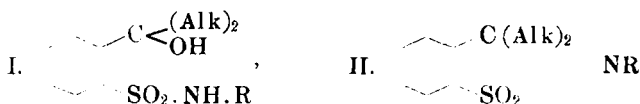
oder in Worten ausgedrückt:

Bei der Einwirkung von 2 oder mehr Molekülen Brommagnesiummethyl auf die Aldehydgruppe ist der Sauerstoff der Letzteren durch zwei Methylreste ersetzt worden.

Die entstandene Base musste demnach *N*-Dimethyl-cumidin sein. Damit stimmten auch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften überein. Dass nicht etwa irgend eine Addition am Stickstoff vor sich gegangen war, bewies die glatte Bildung eines Jodmethylats. Den endgültigen Beweis für die Constitution durch Methyliren des bereits bekannten Cumidins hoffen wir binnen kurzem bringen zu können.

Durch Anwendung anderer Alkylhaloide haben wir ganz analoge Producte erhalten können, so bei der Einwirkung von $C_2H_5.MgBr$ das *C*-Diätylderivat und bei der Reaction zwischen *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Phenylmagnesiumbromid das auf anderen Wegen bereits mehrfach erhaltene *p*-Dimethylamino-triphenylmethan, das in sehr guter Ausbeute entsteht.

Eine directe Ueberführung der Gruppe $.CHO$ in $.CH < \begin{matrix} Alk \\ Alk \end{matrix}$ war bisher nicht möglich. Durch den Umweg über die Dichloride hat allerdings früher Liebmann¹⁾ mittels Zinkmethyl aus Aldehyden Isopropylderivate darstellen können. Auch der Ketonsauerstoff lässt sich in einigen Fällen durch $2CH_3$ ersetzen, so beim Cumarin (Houben²⁾), bei Phtalsäureanhydrid (Bauer³⁾) und Saccharin (F. Sachs⁴⁾) in diesen Fällen vollzieht sich die Reaction aber nicht ohne weiteres, vielmehr muss hier erst eine intermediäre Oeffnung und Schliessung eines Ringes angenommen werden; beim Saccharin z. B. konnten F. Sachs und A. Ludwig als Zwischenproduct die Verbindung I



isoliren, welche erst bei weiterer Behandlung in die um 1 Mol. Wasser ärmere Substanz II übergeht

Wir haben dann zu untersuchen begonnen, wie weit sich diese Reaction auf andere Aldehyde ausdehnen lässt. Beim 4-Diäthylaminobenzaldehyd konnten wir, wie zu erwarten war, mit Aethylmagnesiumbromid die entsprechende Verbindung $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH(C_2H_5)_2$ in guter Ausbeute erhalten.

Dann versuchten wir, aus Benzaldehyd und Magnesium-jodmethylat auf analoge Weise Cumol zu erhalten. Wir konnten jedoch nur eine geringe Menge von Styrol nachweisen, während der grössere Theil des Reactionsproductes neben jodirten Stoffen bei der Destillation offenbar Polymerisationsproducte hinterliess. In diesem Falle scheint also die Neigung des secundären Alkohols, in den ungesättigten Kohlenwasserstoff überzugehen, besonders stark zu sein.

Unsere weitere Untersuchung erstreckte sich auf Benzaldehyd und Mg-Brombenzol, sowie auf *p*-Oxybenzaldehyd und Anisaldehyd. Wenn diese Untersuchung auch noch nicht abgeschlossen ist, so können wir doch mittheilen, dass die normal zu erwartenden secundären Alkohole nicht entstanden; andererseits ist es uns bisher noch nicht gelungen,

¹⁾ Diese Berichte 13, 46 [1880].

²⁾ Diese Berichte 37, 492 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 735 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 3252 [1904].

einheitliche Endproducte zu fassen. Wir hoffen, durch geeignetes Variiren der Arbeitsbedingungen zum Ziele zu gelangen, und werden die Untersuchung fortsetzen.

1-Isopropyl-4-dimethylamino-benzol (*p*-Isopropyl-dimethyl-anilin, *N*-Dimethyl-Cumidin), $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Zu einer Lösung von 9.6 g Magnesium und 40 g Brommethyl (60 g Jodmethyl) (4-Mol.-Gew.) in 100 ccm absolutem Aether wurden 15 g 4-Dimethylamino-benzaldehyd (1 Mol.-Gew.), in absolutem Aether gelöst, tropfenweise unter Kühlung hinzugegeben. Jeder einfallende Tropfen brachte einen gelben Niederschlag hervor, der sich jedoch beim Umschütteln löste. Nach Beendigung der Reaction wurde noch eine Zeit lang stehen gelassen und dann der Aether möglichst vollständig abgedampft, wobei ein dickflüssiges, graues Oel zurückblieb. Nun wurde der Reaktionskolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr 6—8 Stunden im Glycerinbade auf ca. 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war das früher dickflüssige Oel zu einer festen, voluminösen, braunroth gefärbten Masse erstarrt. Nun wurde, wie gewöhnlich, mit Eis und verdünnter Schwefelsäure unter starker Kühlung zersetzt, ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Der mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknete ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdunsten ein dunkelgelb gefärbtes Oel, welches unter einem Druck von $8\frac{1}{2}$ mm bei $109\text{--}110^\circ$ farblos überging. (Sdp. unter $10\frac{1}{2}$ mm Druck $112\text{--}113^\circ$.)

Reinausbeute 9.2 g = 56.1 pCt. der Theorie. Ein in der Kälte glasig erstarrender Rückstand liess sich nicht weiter destilliren.

Der Körper ist ein farbloses, angenehm aromatisch-basisch riechendes Oel und siedet unter einem Druck von 752 mm unzersetzt bei 235.6° (corr.) Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig.

Der Brechungsindex wurde im Abbe'schen Refractometer bestimmt:

$$n_D^{18} = 1.5353 \text{ für Na-Licht; } D_{18}^{18} = 0.92286.$$

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$. Mol.-Refract.¹⁾: Ber. $\left[\frac{r}{3}\right] 54.19$. Gef. 55.01.

0.1879 g Sbst.: 14 ccm N (19° , 760 mm). — 0.2238 g Sbst.: 0.6604 g CO_2 , 0.2131 g H_2O . — 0.1894 g Sbst.: 0.5616 g CO_2 , 0.1771 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 80.98, H 10.43, N 8.59.

Gef. » 80.48, 80.87, » 10.62, 10.48, » 8.57.

Halogenalkylate und Salze des 1-Isopropyl-4-dimethylamino-benzols.

Jodmethylat, $\text{J}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. — Löst man eine Probe der Base in absolutem Aether und versetzt mit überschüssigem Jodmethyl, so trübt sich die klare Lösung nach wenigen Minuten, und es

¹⁾ Nach Ostwald.

fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der sich jedoch bald in glänzende Blättchen verwandelt. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit vollständig zu einem Krystallbrei erstarrt. Zur Reinigung löst man in Alkohol und fällt mit absolutem Aether. Schmp. 196° (corr. 198°).

0.1540 g Sbst.: 6.1 ccm N (18° , 754 mm). — 0.1950 g Sbst.: 0.1495 g AgJ.

$C_{12}H_{20}N_2$. Ber. N 4.59, J 41.60.

Gef. » 4.54, » 41.42.

Das Jodmethylat lässt sich durch Behandeln der siedenden wässrigen Lösung mit feuchtem Silberoxyd in die Ammoniumbase verwandeln. Nach dem Abfiltriren des Silberjodids und Aufkochen mit Thierkohle scheidet sich die freie Base aus der bis zur Krystallhaut eingedampften Lösung in schwach gelbgefärbten Blättchen aus, die bei $93-94^{\circ}$ unter vorherigem Erweichen schmelzen.

Die Base ist in Wasser sehr leicht löslich mit stark alkalischer Reaction und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Bromäthylat. — Die Abscheidung des Bromäthyladditionsproductes aus der absolut-ätherischen Lösung der Componenten geht viel langsamer vor sich und war nach 8 Tagen noch recht unvollständig. Schwach rosa gefärbte, breite Blättchen, die aus der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt werden können und unter vorherigem Erweichen bei $66-67^{\circ}$ schmelzen.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{17}N.HCl$. Beim Eindampfen der Base mit concentrirter Salzsäure scheiden sich weisse, breite, seidenglänzende Blättchen ab, die in Wasser und Salzsäure sehr leicht löslich sind. Zur Reinigung wurde das Salz im Fischer-Andrae'schen Vacuum-Trockenapparat sublimirt. Schmp. 155° unter vorherigem Erweichen.

Zur Chlorbestimmung genügte es, das Salz mit Natriumalkoholat zu zerlegen.

0.1628 g Sbst.: 9.8 ccm N (17° , 756 mm). — 0.1711 g Sbst.: 0.4136 g CO_2 , 0.1406 g H_2O . — 0.1924 g Sbst.: 0.1400 g AgCl. — 0.1782 g Sbst.: 0.1300 g AgCl.

$C_{11}H_{18}NCl$. Ber. C 66.18, H 9.03, N 7.02, Cl 17.78.

Gef. » 65.92, » 9.21, » 6.95, » 18.00, 18.04.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. — Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt beim Versetzen mit einer 10-procentigen Lösung von Platinchlorid das Platindoppelsalz als lechsfarbiger Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man bis centimetergrosse, goldbraune Nadeln. Im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich das Salz bei ca. 197° schwarz und zersetzt sich bei $205-206^{\circ}$ (corr. $207-208^{\circ}$).

Im Vacuum bei 105° mehrere Stunden lang getrocknet, zeigte das Salz keine Gewichtsabnahme. Die Chlorbestimmung wurde nach Scheibler¹⁾ ausgeführt.

¹⁾ Siehe Hans Meyer, Anal. und Constitution organischer Verbindungen S. 201.

0.4108 g Sbst.: 0.1084 g Pt. — 0.1778 g Sbst.: 0.0474 g Pt. — 0.1953 g Sbst.: 0.0518 g Pt. — 0.2086 g Sbst.: 0.0552 g Pt.

$C_{22}H_{36}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.49. Gef. Pt 26.39, 26.66, 26.53, 26.64.

0.1937 g Sbst.: 6.45 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1110 g Sbst.: 0.1468 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.1722 g Sbst.: 0.2021 g AgCl.

$C_{22}H_{36}N_2PtCl_6$. Ber. C 35.90, H 4.90, N 3.81, Cl 28.92.

Gef. » 36.07, » 5.17, » 3.80, » 29.02.

Das Golddoppelsalz fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes beim Versetzen mit 10-procentiger Goldchloridlösung in langen, citronengelben Nadeln aus. Beim Umkrystallisiren aus starker Salzsäure färbt sich die Lösung in Folge theilweiser Reduction dunkel, und man erhält breite Blättchen. Schmp. 95°.

1-Aethopropyl-4-Dimethylamino-Benzol (3-*p*-Dimethylaminophenyl-Pentan), $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5)_2$.

1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (15 g) wurde mit 4 Mol.-Gew. Magnesiumbromäthylat (9.6 g Mg, 44 g Bromäthyl, 100 ccm absol. Aether) in gewöhnlicher Weise zur Reaction gebracht. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine graue, schwer bewegliche Flüssigkeit, die 6 Stunden auf 100—120° erhitzt wurde. Nach dieser Zeit war sie zu einer voluminösen, braunrothen Masse erstarrt. Nun liess man erkalten und behandelte sie wie im vorigen Falle. Der ätherische Auszug hinterliess ein gelbes Oel, welches unter einem Drucke von 7 mm zwischen 127—129° wasserhell ohne grösseren Rückstand übergang.

Reinausbeute 14.5 g = 75.4 pCt. der Theorie. Das schwach aromatisch riechende Oel ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet unter einem Druck von 754 mm unzersetzt bei 262.2° (corr.).

$$n_D^{19} = 1.5266; \quad D_{19}^{19} = 0.91425.$$

$C_{13}H_{21}N$. Mol.-Refract.: Ber. |₃ 63.13. Gef. 64.19.

0.2664 g Sbst.: 17.9 ccm N (19°, 745 mm). — 0.2491 g Sbst.: 0.7284 g CO_2 , 0.2380 g H_2O .

$C_{13}H_{21}N$. Ber. C 81.67, H 11.00, N 7.33.

Gef. » 81.61, » 10.96, » 7.57.

Jodmethylat, $J(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5)_2$.

Die absolut-ätherische Lösung der Componenten scheidet nach kurzer Zeit feine Kryställchen ab. Nach drei Stunden ist das Ganze zu einem Brei von grossen, seideglänzenden Blättchen erstarrt, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen und bei 168—169° unter vorherigem Erweichen schmelzen.

0.1690 g Sbst.: 0.1184 g AgJ.

$C_{14}H_{24}NJ$. Ber. J 38.10. Gef. J 37.85.

Salze.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{21}N.HCl$, erhält man beim Eindampfen der Base mit concentrirter Salzsäure in weissen Blättchen; es besitzt dieselben Eigenschaften, wie das entsprechende Salz der vorigen Verbindung. Es sublimirt leicht im Vacuum bei 105° und bildet dann grosse, glänzende Blättchen, die bei 131° unter vorherigem Erweichen schmelzen.

0.1704 g Sbst.: 0.1065 g AgCl.

Ber. Cl 15.59. Gef. Cl 15.45.

Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes beim Versetzen mit 10-procentiger Platinchloridlösung in gelben, spitzen Nadelchen aus, die sich bei 195° (corr.) unter Schwarzfärbung zersetzen.

0.2896 g Sbst.: 0.0708 g Pt.

$C_{26}H_{44}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.61. Gef. Pt 24.45.

4-Dimethylamino-triphenylmethan, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$.

1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (15 g) und 4 Mol.-Gew. Magnesiumphenylbromid (9.6 g Mg und 63 g Brombenzol in 100 ccm absol. Aether) werden in normaler Weise zur Reaction gebracht. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine grauschwarze, schwer bewegliche Flüssigkeit. Im Glycerinbade beginnt sich bei 60° unter noch stromweisem Erweichen von Aether eine graue Krystallhaut zu bilden; bei längerem Erwärmen auf 110° bläht sich der Kolbeninhalt zu einer oberflächlich braunroth gefärbten, voluminösen Masse auf. Lässt man jetzt erkalten und zersetzt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein rothgefärbtes Oel ab. Nun bläst man so lange Wasserdampf durch, bis ein kleiner Ueberschuss von Brombenzol, sowie alles gebildete Benzol und Diphenyl übergetrieben ist. Beim Erkalten scheidet sich wieder das rothe Oel ab. Aethertr man aus, so geht eine Verunreinigung mit rother Farbe in den Aether, während sich gleichzeitig ein grauweisses Pulver absetzt.

Aus Alkohol erhält man die Base durch längeres Sieden in weissen, breiten Nadeln. Ausbeute sehr gut. Durch seinen Schmp. (133° corr.), seine Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse, sowie durch die Krystallform und Löslichkeit seines Platinsalzes wurde der Körper als 4-Dimethylamino-triphenylmethan identificirt, wie er schon von verschiedenen Autoren beschrieben worden ist¹⁾.

0.2291 g Sbst.: 9.8 ccm N (18° , 762 mm).

$C_{21}H_{21}N$. Ber. N 4.88. Gef. N 4.95.

Das Platindoppelsalz zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei $184-185^{\circ}$ (corr. $186-187^{\circ}$).

¹⁾ Pauly, Ann. d. Chem. 187, 209; O. Fischer, ibid. 206, 113; Döbner und Petschow, ibid. 242, 341.

1¹-Aethopropyl-4-diäthylamino-benzol
(3-*p*-Diäthylaminophenyl-Pentan), $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH(C_2H_5)_2$.

Der zur Reaction verwendete 4-Diäthylamino-benzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Ullmann und Frey¹⁾ dargestellt, sorgfältig getrocknet und im Vacuum destillirt, wobei er unter 7 mm Druck bei 174° (uncorr.) als citronengelbe Flüssigkeit überging.

Zu einer aus 5.76 g Mg und 30 g Bromäthyl in 100 ccm abs. Aether bereiteten Lösung von $C_2H_5.MgBr$ (4 Mol.-Gew.) wurden 10 g Aldehyd (1 Mol.-Gew.), in abs. Aether gelöst, unter Kühlung tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen brachte einen gelben, flockigen Niederschlag hervor, der sich jedoch beim Umschütteln löste. Nach Beendigung der Reaction lässt man noch eine Zeit lang stehen und behandelt dann, wie in den vorigen Fällen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein dunkles Oel, welches, kurze Zeit am Dampfbade erhitzt, sich plötzlich unter starker Dampfentwicklung zu einer graurosa gefärbten, grossblättrigen, voluminösen Masse aufbläht.

Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schied sich auf Zusatz von Ammoniak ein dunkelgelbes Oel aus, das in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Aethers ging das Oel im Vacuum unter einem Drucke von 7 mm fast farblos bei 140 - 141° über. Im Destillationskolben hinterblieb kein wesentlicher Rückstand. Ausbeute 9.5 g = 76.6 pCt. der Theorie. Schwach aromatischer Geruch. Sdp. 278.0° (corr.) bei 760.5 mm.

$$n_D^{21} = 1.5209 \text{ für Na-Licht; } D_{21}^{21} = 0.90584.$$

$$C_{15}H_{25}N. \text{ Mol.-Refr. Ber. } \cdot 72.07. \text{ Gef. } 73.60.$$

0.2571 g Sbst.: 14.7 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1202 g Sbst.: 0.3611 g CO_2 , 0.1218 g H_2O .

$$C_{15}H_{25}N. \text{ Ber. C } 82.19, \text{ H } 11.42, \text{ N } 6.39.$$

$$\text{Gef. } \cdot 81.93, \cdot 11.36, \cdot 6.60.$$

Das salzsaure Salz erhält man als Syrup beim Eindampfen der Base mit concentrirter Salzsäure. Beim Erkalten salbenartig, erwies es sich als stark hygroskopisch.

Das Platindoppelsalz fällt zuerst als Oel aus und erstarrt erst nach längerer Zeit zu goldgelben, undeutlich prismatischen Krystallen. Sie zersetzen sich unter Schwarzfärbung bei 178° (corr. 179°).

Das Jodmethylat ist ein Oel, das sich beim Zusammenbringen der Componenten in abs. Aether nach kurzer Zeit ausscheidet.

Anhang.

Im Folgenden möchten wir noch einige Derivate des Dimethyl- bzw. Diäthyl-Amino-Benzaldehydes beschreiben, die wir gelegentlich unserer Arbeiten über diese Körper zu ihrer Charakterisirung dargestellt haben. Da sie bisher noch nicht bekannt

¹⁾ Diese Berichte 37, 860 [1904].

waren, seien ihre Darstellungsweisen und Eigenschaften hier kurz mitgeteilt, obwohl sie mit dem übrigen Thema dieser Arbeit nicht zusammenhängen.

I. 4-Dimethylaminobenzal-semicarbazid,



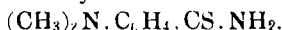
Zu einer Lösung von 1.5 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd in wenig Alkohol wurden 1.12 g Semicarbazid und 1 g reinstes Kaliumacetat, in Wasser gelöst, hinzugefügt. Die klare Lösung erstarrt beim Vermischen sofort zu einem rosa gefärbten Krystallbrei.

Aus 96-proc. Alkohol mehrmals umkrystallisirt, sind es schwach gelblich gefärbte Blättchen, die bei 222° (corr. 224°) unter Zersetzung schmelzen. Salziger Geschmack; in heissem Alkohol und in 50-proc. Essigsäure löslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien, ebenso in Natronlauge, unlöslich.

0.1658 g Sbst.: 39.2 ccm N (19° , 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Ber. N 27.18. Gef. N 27.12.

II. 4-Dimethylamino-thiobenzamid.



2 g nach Vorschrift von F. Sachs und Steinert¹⁾ dargestelltes 4-Dimethylaminobenzonitril werden in 20 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung wird nun in einem verschlossenem Gefässe (am besten Seltersflasche) 1 Stunde auf 100° erhitzt, geöffnet und der Alkohol abgedunstet. Es hinterblieb eine gelbbraune Krystallmasse, die noch etwas unverändertes Nitril enthielt. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther kann man das leichtlösliche Nitril vollständig entfernen.

Das 4-Dimethylaminothiobenzamid bildet gelbe Nadeln, die bei 170° zusammensintern und bei 207° (corr. 209°) unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 1.4 g = 56 pCt. der Theorie. Schwer löslich in Wasser, Petroläther; leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1353 g Sbst.: 19.0 ccm N (22° , 756 mm). — 0.2134 g Sbst.: 0.6484 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 15.56, S 17.78.

Gef. » 15.83, » 17.88.

III. 4-Diäthylaminobenzal-semicarbazid.



1.77 g 4-Diäthylaminobenzaldehyd, in Alkohol gelöst, wurden mit einer wässrigen Lösung von 1.12 g Semicarbazid und 1 g reinstem Kaliumacetat zusammengebracht. Die klare Lösung erstarrt momentan zu einem rosa-farbenen Krystallbrei, der sich ans 96-proc. Alkohol umkrystallisiren lässt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 173 [1904].

Darnach bildet die Verbindung schwach gelblich gefärbte, glänzende Schuppen, die unter Zersetzung bei 212° (corr. 214°) schmelzen. In heissem Alkohol löslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln, sowie in Natronlauge unlöslich.

0.1518 g Sbst.: 31.3 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{12}H_{18}N_4O$. Ber. N 23.93. Gef. N 23.90.

IV. 4-Diäthylaminobenzal-anilin, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$.

4-Diäthylaminobenzaldehyd und frisch destillirtes Anilin werden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte im Wasserbade eine Stunde erwärmt. Beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe erstarrt das Gemenge zu einer harten, braungelben Masse.

Aus Petroläther umkrystallisirt, bildet die Verbindung eigelbe, glänzende, grosse Schuppen vom Schmp. 108–109°. In Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und Petroläther, sehr leicht löslich in den übrigen organischen Solventien.

0.1784 g Sbst.: 17.3 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1773 g Sbst.: 0.5276 g CO_2 und 0.1267 g H_2O .

$C_{17}H_{20}N_2$. Ber. C 80.95, H 7.94, N 11.11.

Gef. » 81.16, » 8.01, » 11.01.

83. C. Paal und Carl Koch: Ueber colloïdales Selen.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Werden Lösungen von protalbin- oder lysalbin-saurem Natrium¹⁾ mit Silbernitrat oder Goldchlorid und Natronlauge erwärmt, so tritt nach Versuchen, welche der Eine von uns vor mehr als 2 Jahren veröffentlicht hat²⁾, Reduction zu elementarem Silber resp. Gold ein, wobei das in der Lösung vorhandene Eiweisspaltungsproduct die Rolle des Reduktionsmittels spielt. Die Metalle werden hierbei jedoch nicht gefällt, sondern bleiben in Folge der schützenden Wirkung des Eiweissderivats colloïdal gelöst. Aus diesen Flüssigkeiten kann man direct durch Zusatz von Säuren Silber und Gold als Hydrosole in fester Form ausfällen und diese Producte, welche je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger reichliche Mengen der Eiweissderivate adsorbirt enthalten, wieder in Alkali lösen und zur Trockne bringen, ohne dass hierbei Gelbfärbung stattfindet. Auch mittels Dialyse lassen sich die ursprünglichen Colloïdlösungen von diffusiblen

¹⁾ Diese Berichte 35, 2195 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 2224, 2236 [1902].