

479. Hans Meyer und Karl Steiner: Notiz über das Trimethyl-paramid.

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

In ihrer schönen Arbeit über einige Derivate des Triketopyrrolidins und ihre Verwandlung in Trimethyl-paramid, die uns eben zu Gesicht gekommen ist, haben O. Mumm und C. Bergell¹⁾ eine Synthese des Trimethyl-paramids beschrieben. Seine Umwandlung in Mellitsäure konnten sie wegen Mangels an Material nicht durchführen, und ebensowenig »war es ihnen möglich, die Beziehungen der beiden Stoffe zu einander durch den Aufbau des Trimethyl-paramids aus Mellitsäure experimentell sicher zu stellen, weil letztere zurzeit im Handel nicht erhältlich ist«.

Es ist uns nun schon vor einiger Zeit gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, nach dem Mellitsäure und Pyromellitsäure in beliebigen Quantitäten dargestellt werden können, und wir haben uns dadurch in der Lage gesehen, das Studium der Derivate dieser interessanten Substanzen auf breiter Grundlage aufzunehmen, worüber wir in kurzem berichten zu können hoffen.

Wir sind dabei auch dazu gelangt, die Einwirkung von Diazomethan auf Paramid und jene von Methylamin auf Mellitsäure zu untersuchen.

Im ersteren Falle ist es uns nicht gelungen, drei Methylgruppen in das Molekül einzuführen, wenn man aber mellithsaureres Methylamin zwei Stunden lang auf 200° erhitzt, so wird, unter Abspaltung von Wasser und Methylamin, ein farbloser krystallinischer Kuchen erhalten, der, von Spuren unveränderten Salzes durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol getrennt, bereits reines Trimethyl-paramid bildet.

Die Eigenschaften dieser Substanz haben O. Mumm und Bergell bereits ausreichend beschrieben; wir möchten nur ergänzend hinzufügen, daß als Lösungsmittel besser als Eisessig, der nur Spuren aufnimmt, und als Nitrobenzol, das ein wenig verändernd einwirkt, Chlorbenzol zu empfehlen ist, worin die Substanz in der Hitze reichlich löslich ist, und woraus sie in der Kälte in hübschen, farblosen Nadelchen erhalten wird.

Durch andauerndes Kochen mit Kalilauge wird das Produkt quantitativ zu Mellitsäure verseift; der Gehalt an Methyl am Stickstoff läßt sich nach der Methode von Herzig und Hans Meyer

¹⁾ B. 45, 3149 [1912].

bestimmen. Auch die Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte den erwarteten Zahlenwert.

0.1695 g Sbst.: 18.8 ccm N (16°, 753 mm).
Ber. N 12.8. Gef. N 12.8.

Prag, Chem. Laboratorium der Deutschen Universität.

480. N. Zelinsky und N. Uklonskaja: Über die Dehydrogenisations-Katalyse der Hexahydro-benzoessäure.

[Aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der höheren Frauenkurse Moskau.]

(Eingegangen am 28. November 1912.)

Im Zusammenhang mit den von dem einen ¹⁾ von uns schon veröffentlichten Untersuchungen der Erscheinungen der Dehydrogenisations-Katalyse befindet sich auch die vorliegende Arbeit. Es handelte sich darum festzustellen, ob ebenso leicht wie das Hexamethylen selbst auch diejenigen seiner nächsten Derivate katalysiert werden können, die keine Kohlenwasserstoff-Funktion besitzen.

Zu allererst bearbeiteten wir die Hexahydro-benzoessäure, wobei wir ein positives Resultat erhielten. Am besten läßt sich die katalytische Spaltung dieser Säure unter folgenden Bedingungen ausführen: Man erwärmt zuerst das mit einer Vorlage verbundene Röhrchen mit dem Katalysator (Palladiummohr) im Wasserstoffstrom auf 300°, unterbricht dann den Wasserstoffstrom und evakuiert bis auf 20—25 mm Druck. Darauf führt man die Hexahydro-benzoessäure tropfenweise durch einen kleinen Scheidetrichter, der mit dem vorderen Teil des das Palladium enthaltenden Röhrchens verbunden ist, ein und unterhält während der ganzen Zeit des Versuches ein Vakuum. In der Vorlage sammeln sich ein flüssiges und ein kristallinisches (der größere Teil) Produkt der Dehydrogenisation an. Die Krystalle sind Benzoessäure, in dem flüssigen Teil liegt ihre Lösung in Hexahydro-benzoessäure vor.

Es ging also schon beim ersten Kontakt mit dem Katalysator die Hauptmenge der Hexahydro-benzoessäure in Benzoessäure über, welche aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 120—121° zeigte.

Die Katalyse des Hexahydro-benzoessäure-äthylesters.

Sehr gut gelingt die Zersetzung dieses Esters im Vakuum bei 290—300°. Wir gingen von dem Äthylester einer synthetischen

¹⁾ B. 44, 3120 [1911].