

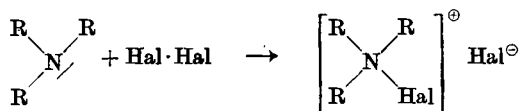
26. Horst Böhme und Walter Krause: Zur Kenntnis der Halogenadditionsprodukte tertiärer Amine und ihrer thermischen Zersetzung

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn]

(Eingegangen am 15. September 1950)

Die von Hantzsch vorgeschlagene Formulierung der Halogenadditionsprodukte tertiärer Amine als Komplex-Salze erklärt sowohl die physikalischen Eigenschaften wie das chemische Verhalten dieser Stoffe. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß bei ihrer thermischen Zersetzung in gekoppelter Reaktion einerseits Trialkyl-ammoniumperhalogenide entstehen und andererseits α -halogenierte Amine, die unter intermolekularer Ammoniumsalzbildung weiterreagieren.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß sich Halogene an tertiäre Amine zu kristallinen Additionsprodukten anlagern, die nach einem Vorschlag von A. Hantzsch¹⁾ als Komplex-Salze formuliert werden. Ihre Entstehung verdanken sie wahrscheinlich einer vorhergehenden Spaltung der Halogenmolekel; das hierbei auftretende Halogen-Kation lagert sich mit seiner Oktettlücke an das unverbundene Elektronenpaar des Aminstickstoffes und der entstandene Oniumkomplex tritt in Ionenbeziehung zum Halogen-Anion.



Entsprechend gebaute, kristalline Anlagerungsprodukte von Halogenen an Thioäther sind gleichfalls beschrieben worden. Sie erleiden, wie wir kürzlich an verschiedenen Beispielen zeigen konnten²⁾, bei Zimmertemperatur eine spontane Umlagerung, wobei unter Abspaltung von Halogenwasserstoff α -halogenierte Thioäther entstehen. Dieser Befund legte es nahe, zu untersuchen, ob auch die Amin-dihalogenide in ähnlicher Weise zu α -halogenierten, tertiären Aminen umgelagert werden können, die, soweit wir feststellen konnten, bisher noch nicht bekannt sind.

Die Halogenanlagerungsprodukte tertiärer Amine lassen sich auf einfachste Weise durch Umsetzung der Amine mit den freien Halogenen im organischen Lösungsmittel darstellen, als welches nach unseren Erfahrungen Kohlenstoff-tetrachlorid besonders gut geeignet ist. Wir haben uns zunächst mit dem Brom-Derivat des Trimethylamins befaßt, dem Bromo-trimethyl-ammonium-bromid (I). Es bildet ein blaßgelbes, mikrokristallines Pulver, das einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden kann. Auch in Berührung mit Wasser ist keine Veränderung wahrzunehmen und man kann die Verbindung sogar aus dem Amin und Brom in wäßriger Lösung darstellen.

Wird Bromo-trimethyl-ammonium-bromid mehrere Tage im Exsiccator bei Zimmertemperatur aufbewahrt, so beobachtet man eine an mehreren Stellen beginnende und sich allmählich ausbreitende Zersetzung, die an braun-gelber Verfärbung zu erkennen ist und dem Anschein nach bald die ganze Substanz

¹⁾ B. 38, 2161 [1905]. ²⁾ H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, A. 563, 54 [1949].

erfaßt. Bemerkenswerterweise bleibt dabei der feste Zustand erhalten und es sind beim Öffnen des Exsiccators keine Halogenwasserstoffdämpfe wahrzunehmen. Behandelt man das Zersetzungsprodukt mit Wasser, so löst es sich beim Schütteln innerhalb weniger Minuten und man erhält eine tiefbraun gefärbte, schwach sauer reagierende Lösung, in der sich qualitativ freies Brom, Brom-Ionen, Formaldehyd und flüchtige Amine nachweisen lassen, die anschließend quantitativ bestimmt wurden.

Freies Brom wurde durch Ausschütteln mit Kohlenstofftetrachlorid abgetrennt und in dieser Lösung jodometrisch bestimmt. In einem Teil der hinterbleibenden wäßrigen Phase wurden die Wasserstoff-Ionen gegen Methylorange und die Halogen-Ionen nach Volhard titriert. Ein zweiter Teil wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die flüchtigen Amine wurden im Stickstoffstrom bei etwa 60° in vorgelegte 1*n* Säure übergetrieben, aus der titrierten Lösung durch Alkali-Zusatz wieder in Freiheit gesetzt und erneut im Stickstoffstrom in eine auf -95° gekühlte und absoluten Äther enthaltende Vorlage destilliert. Durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Phenylsenföf wurde Dimethylamin als *N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff³⁾ abgeschieden und zur Wägung gebracht. Im Filtrat befindliches Trimethylamin wurde durch Zugabe von ω -Brom-acetophenon in das schwer lösliche Trimethyl-phenacyl-ammonium-bromid⁴⁾ übergeführt, das gleichfalls abfiltriert und gewogen wurde. In Modell-Versuchen war vorher die Zuverlässigkeit dieser Trennungsmethode nachgewiesen worden.

Ein dritter Teil der wäßrigen Phase diente schließlich zur Bestimmung des Formaldehyds, die einerseits colorimetrisch mit Chromotropsäure durchgeführt wurde⁵⁾ und andererseits durch Umsetzung mit Hydroxylamin-hydrochlorid zum Oxim und acidimetrische Titration der dabei frei werdenden Salzsäure⁶⁾.

Wurde das durch spontane Zersetzung des Bromo-trimethyl-ammonium-bromids bei Zimmertemperatur erhaltene Produkt untersucht, so wurden bei verschiedenen Proben recht unterschiedliche Werte gefunden. Anders liegen die Verhältnisse aber, wenn man unzersetztes Bromo-trimethyl-ammonium-bromid zunächst auf 85–86% erhitzt. A. Hantzsch und W. Graf⁷⁾ geben diese Temperatur als Schmelzpunkt der reinen Verbindung an. In Wirklichkeit handelt es sich hierbei jedoch um eine Zersetzung, bei der aber keine gasförmigen Produkte entstehen. Man erhält eine dunkelbraun gefärbte Schmelze, die beim Abkühlen wieder erstarrt, ohne ihre Farbe zu ändern, und beim Schütteln mit Wasser eine tiefbraun gefärbte, schwach sauer reagierende Lösung liefert, in der sich Brom, Brom-Ionen, Formaldehyd, Dimethyl- und Trimethylamin nachweisen lassen. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Stoffe auf dem oben angegebenen Weg führte jetzt zu eindeutigen Zahlenverhältnissen. Schwierigkeiten ergaben sich allein beim Formaldehyd, der in der wäßrigen Lösung z. Tl. durch Brom oxydiert wird. Um diese Nebenreaktion auszuschalten, wurde in gesonderten Versuchen das durch thermische Zersetzung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid erhaltene Produkt mit angesäuerter Kaliumjodid-Lösung behandelt, das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert und in dieser Lösung der Formaldehyd bestimmt. Die verschiedenen Bestimmungen zeigen sodann, daß 1 Mol Bromo-trimethyl-ammo-

3) A. E. Dixon, Journ. chem. Soc. London **61**, 536 [1892].

4) E. Schmidt u. H. Rumpel, Arch. Pharmaz. **237**, 222 [1899].

5) Vergl. E. Bremaris, Ztschr. analyt. Chem. **130**, 44 [1949].

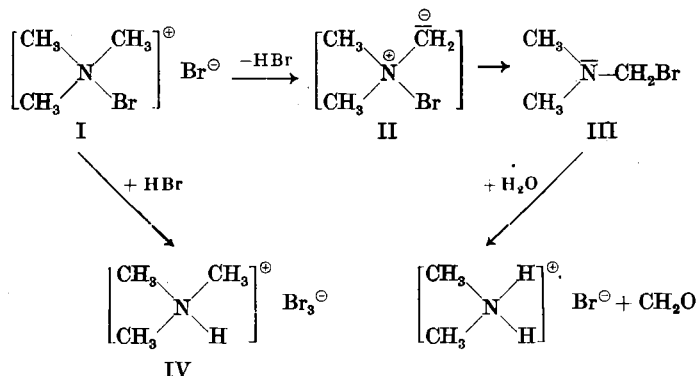
6) A. H. Bennet u. F. K. Donovan, Analyst **47**, 146 [1922] (C. 1922 IV, 110).

7) B. **38**, 2154 [1905].

nium-bromid nach dem Erhitzen auf 80–90° beim Lösen in Wasser 0.5 Mol elementares Brom, 1 Äquiv. Brom-Ionen und je 0.5 Mol Formaldehyd, Trimethylamin und Dimethylamin liefert.

Ganz entsprechende Ergebnisse erhielten wir, wenn das aus einer wäßrigen Lösung von Trimethylamin mit Jod-Jodkali-Lösung erhaltene Jodo-trimethyl-ammonium-jodid⁹⁾ auf 66° erhitzt wurde, d. i. auf die Temperatur, die im Schrifttum als Schmelzpunkt der Verbindung angegeben wird.

Diese Ergebnisse legen eine Deutung für die thermische Zersetzung der Halogen-Additionsprodukte tertiärer Amine nahe, die in Analogie zum Verhalten der entsprechenden Schwefelverbindungen steht²⁾. In erster Phase wird durch die induktive Wirkung des Ammonium-Stickstoffs der Kohlenstoff einer dort gebundenen Methylgruppe negativ induziert, wodurch bei Temperatursteigerung ein Wasserstoffatom als Proton abgespalten wird. Das entstandene Zwitter-Ion (II) erleidet eine Ylid-Umlagerung⁹⁾, bei der das am Stickstoff gebundene Brom als Kation an das unverbundene Elektronenpaar des Kohlenstoffs wandert und ein α -halogeniertes Amin (III) entsteht. Das in erster Phase



abgespaltene Proton bzw. der daraus mit dem Halogen-Anion gebildete Bromwasserstoff reagiert anschließend mit einer noch nicht umgelagerten, zweiten Molekel Bromo-trimethyl-ammonium-bromid (I), weil Stickstoff größere Neigung zum Anteiligwerden mit Protonen als mit Halogen-Kationen zeigt; es entsteht Trimethyl-ammonium-bromid und elementares Brom, die miteinander ein Perbromid (IV) bilden¹⁰⁾. Beim Behandeln mit Wasser zerfällt das α -halogenierte Amin in ähnlicher Weise wie die α -halogenierten Thioäther und man erhält Dimethyl-ammonium-bromid und Formaldehyd, während das Perbromid beim Ausschütteln mit Kohlenstofftetrachlorid oder beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung in Trimethyl-ammonium-bromid und Brom zerfällt.

Man kann die Richtigkeit dieser Auffassung auf verschiedenen Wegen beweisen. Wenn die zweite Phase des angegebenen Reaktionsverlaufes zutrifft, so muß zu zeigen sein, daß Amindihalogenide durch Halogenwasserstoff quantitativ im Sinne ihrer Entstehung zu tertiärem Amin und Halogen zurück-

⁹⁾ M. Delépine, Ann. Chim. Phys. [7] 8, 452 [1896].

²⁾ Vergl. G. Wittig, A. 560, 116 [1948].

¹⁰⁾ K. Fries, A. 346, 128 [1906], hat in der arom. Reihe derartige Perbromide isoliert.

gespalten werden. Dies ist tatsächlich der Fall. Schüttelt man Bromo-trimethyl-ammonium-bromid z. B. bei Zimmertemperatur mit Salzsäure und extrahiert mit Kohlenstofftetrachlorid, so läßt sich das gesamte Brom jodomertisch im organischen Lösungsmittel erfassen und aus der wäßrigen Phase ist lediglich Trimethyl-ammonium-chlorid zu isolieren.

Eine weitere Prüfung des angenommenen Reaktionsmechanismus schien dadurch möglich, daß die Umlagerung des Amindihalogenids I bei Gegenwart eines als Protonen-Acceptor wirkenden, tertiärenamins durchgeführt wird. Bei Anwendung von Trimethylamin war dann zu erwarten, daß ein Gemisch aus 1 Mol. α -halogeniertem Amin und 1 Mol. Trimethyl-ammonium-bromid erhalten wird und kein Perbromid nachweisbar ist. Um eine vollständige Vermischung der beiden Reaktionspartner zu erreichen, wurde diese Umsetzung in einer Lösung von flüssigem Schwefeldioxyd durchgeführt. Hierin ist Bromo-trimethyl-ammonium-bromid gut und bei tiefer Temperatur auch unverändert löslich; bei mehrstündigem Aufbewahren der zunächst farblosen Lösung bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen auf 80–90° beobachtet man aber eine Verfärbung nach Braungelb, weil dieselbe Umsetzung eintritt wie beim Schmelzen. Versetzt man jedoch eine Lösung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid in Schwefeldioxyd mit Trimethylamin und erhitzt auf 80 bis 90°, so beobachtet man keine Verfärbung und erhält nach Entfernung des Lösungsmittels einen Rückstand, der beim Behandeln mit Wasser erwartungsgemäß je 1 Mol. Formaldehyd, Dimethylamin- und Trimethylamin-hydrobromid liefert.

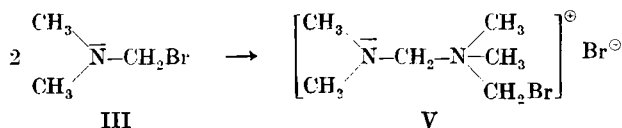
Verwendet man bei der letztgenannten Umsetzung Tribenzylamin an Stelle von Trimethylamin, so bekommt man andere Reaktionsprodukte. Es tritt in der Lösung zunächst ein Halogenaustausch ein unter Bildung von Bromo-tribenzyl-ammonium-bromid, das in zweiter Phase in α -Brom-benzyl-dibenzyl-amin zerfällt. Der abgespaltene Bromwasserstoff wird von Trimethylamin gebunden und beim Lösen in Wasser werden gleiche Moleküle Benzaldehyd, Dibenzylamin- und Trimethylamin-hydrobromid gefunden.

Eine Untersuchung des Tribenzylamin-dibromids, das von O. Wallach¹¹⁾ bereits beschrieben wurde, zeigte, daß dieses beim Erhitzen auf etwa 80° gleichfalls unter Braunfärbung zersetzt wird. Schüttelt man das Zersetzungsprodukt mit Wasser, so erhält man eine farblose, stark sauer reagierende Lösung, die die gleiche Anzahl Moleküle Dibenzylamin-hydrobromid, Benzaldehyd und Bromwasserstoff enthält. Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Wallach, die dieser beim Erhitzen des unzersetzten Dibromids mit Wasser erhielt; es ist jedoch mit unseren Befunden beim Trimethylamin-dibromid zunächst nicht in Einklang zu bringen. Behandelt man aber das durch Erhitzen von Bromo-tribenzyl-ammonium-bromid erhaltene, braun gefärbte Zersetzungsprodukt mit einer Lösung, die Kaliumjodid und Natriumthiosulfat enthält, und titriert das überschüssige Thiosulfat mit Jodlösung zurück, so stellt man den Verbrauch von 1 Äquiv. Thiosulfat fest und kann aus der Titrationslösung je 0.5 Mol. Benzaldehyd, Dibenzylamin und Tribenzylamin isolieren. Die thermische Zersetzung des Bromo-tribenzyl-ammonium-

¹¹⁾ A. 259, 306 [1890].

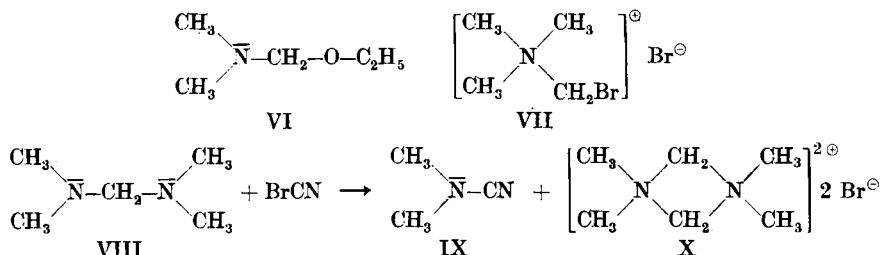
bromids verläuft also analog der des Trimethylamin-Derivates. In wäßriger Lösung geht die Reaktion aber beim Benzyl-Derivat insofern weiter, als hier das gebildete Perbromid weiter unter Bildung von 1 Mol. Dibenzylamin-hydrobromid, 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Bromwasserstoff zerfällt.

Wir haben schließlich versucht, aus den durch Erhitzen erhaltenen Zersetzungsprodukten der Bromadditionsverbindungen tertiärer Amine das darin wahrscheinlich enthaltene α -halogenierte Amin zu isolieren. Diesen Versuchen war der Erfolg versagt. Bei den analogen α -halogenierten Thioäthern wurde nun bereits die Beobachtung gemacht, daß diese unter intermolekularer Bildung von Sulfoniumsalzen miteinander reagieren¹²⁾. Da die Tendenz zum Anteiligwerden mit Carbenium-Ionen beim Stickstoff nun stärker ausgeprägt ist als beim Schwefel, wird man zu der Annahme geführt, daß die α -halogenierten Amine im monomeren Zustand nicht beständig sind und unter intermolekularer Bildung von Ammoniumsalzen miteinander reagieren, die etwa in folgender Art zu formulieren sein dürften:



Hierfür spricht, daß es nicht gelingt, aus dem Produkt, das man durch Erhitzen von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid mit Trimethylamin in Schwefeldioxyd-Lösung erhält, mit organischen Lösungsmitteln α -halogeniertes Amin zu extrahieren oder dieses durch Erhitzen mit Natriumalkoholat in Dimethyl-äthoxymethyl-amin (VI) überzuführen, das durch Kondensation von Dimethylamin, Formaldehyd und Äthylalkohol zugänglich ist¹³⁾. Es gelang auch nicht, das genannte Reaktionsprodukt durch Erhitzen mit Methylbromid im geschlossenen Rohr zur Umsetzung zu bringen, wobei man beim Vorliegen von α -halogeniertem Amin mit der Bildung von Brommethyl-trimethyl-ammonium-bromid (VII) rechnen konnte. Diese Verbindung ist bereits früher von E. Schmidt und F. M. Littscheid¹⁴⁾ durch Umsetzung von Methylbromid und Trimethylamin dargestellt worden; sie ist eine beständige und wohldefinierte Substanz.

Die Annahme, daß α -halogenierte Amine unbeständig sind und unter intermolekularer Ammoniumsalzbildung weiter reagieren, wird auch durch eine andere, in der Literatur beschriebene Umsetzung nahegelegt. J. von Braun und E. Röver¹⁵⁾ fanden, daß sich bei der Umsetzung von Bromcyan mit Tetramethyldiamino-methan (VIII) neben Dimethyl-cyanamid (IX) eine hellgelb gefärbte Substanz bildet, die in Berührung mit Luft unter Bildung von Formaldehyd und Dimethyl-ammonium-hydrobromid zerfällt. Wir



möchten glauben, daß es sich hierbei um die gleiche Substanz (V) handelt, die bei unseren Versuchen im Gemisch mit Trimethylamin-hydrobromid vorliegt und die auch in diesem Falle aus dem zunächst gebildeten α -halogenierten Amin entstanden ist. Die Formulierung (X) dieser Substanz, wie sie J. v. Braun¹⁵⁾ vorschlägt, dürfte wenig wahrscheinlich

¹²⁾ H. Böhme, R. Frank u. W. Krause, B. 82, 433 [1949].

¹³⁾ Ch. M. McLeod u. G. M. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1921, 1470.

¹⁴⁾ A. 337, 73 [1904].

¹⁵⁾ B. 36, 1196 [1903].

sein. E. Schmidt¹⁴⁾ hat nämlich gezeigt, daß das von ihm dargestellte Brommethyltrimethylammonium-bromid (VII) eine auch gegen heißes Wasser sehr beständige Verbindung ist, in der nur 1 Halogenatom mit Silbernitrat reagiert. Es ist daher unwahrscheinlich, daß das infolge der positiven Ladung des Ammoniumstickstoffes in einer Substanz der Struktur (V) sehr fest gebundene Halogenatom mit dem unverbundenen Elektronenpaar des Aminstickstoffes der Molekel anteilig wird, wie dies bei der Formulierung (X) nach J. v. Braun der Fall sein müßte.

Zu erwähnen ist schließlich, daß durch Zusammengeben äquimolekularer Lösungen von Chlor und Trimethylamin in Tetrachlorkohlenstoff auch das bisher nicht beschriebene Chloro-trimethyl-ammonium-chlorid in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden kann, die bei Zimmertemperatur Chlor abspalten. Versucht man wie bei den vorgenannten Brom- und Jod-Additionsprodukten eine thermische Zersetzung durchzuführen, so beobachtet man bei etwa 35° eine lebhafte Reaktion, die bis zur Explosion führen kann, und bei der eine tiefgehende Zersetzung stattfindet. Behandelt man hingegen die 2 bis 3 Wochen im Einschlußrohr bei Zimmertemperatur aufbewahrte Substanz nach dem Öffnen des vorher auf -90° abgekühlten Rohres mit angesäuerter Kaliumjodid-Lösung, so ergibt die nähere Untersuchung, daß aus 1 Mol. Chloro-trimethyl-ammonium-chlorid je 0.5 Mol. Chlor, Formaldehyd, Dimethylamin- und Trimethylamin-hydrochlorid entstanden sind. Die Reaktion läuft also in demselben Sinne ab wie bei den anderen Halogen-Additionsprodukten tertiärer Amine, nur liegt das Chlor in der Hauptsache in elementarer Form vor und bildet kein Perhalogenid.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das chemische Verhalten der Halogenadditionsprodukte tertiärer Amine in guter Übereinstimmung mit der Formulierung von Hantzsch steht. Für eine salzartige Struktur sprechen neben dem festen Aggregatzustand und den Löslichkeitsverhältnissen auch konduktometrische Messungen in flüssigem Schwefeldioxyd. Wir haben zu diesem Zweck bei -20° die Leitfähigkeit von Lösungen der gleichen Anzahl Mol. Brom bzw. Trimethylamin in Gemischen von flüssigem Schwefeldioxyd und Kohlenstofftetrachlorid bestimmt. Wurden diese Lösungen anschließend miteinander vermischt, so stieg die Leitfähigkeit auf einen Wert, der etwa 20mal höher war als der der beiden Einzellösungen. Obwohl die gemessene Leitfähigkeit sich in einer Größenordnung bewegt, wie man sie bei Lösungen von quartären Ammoniumsalzen in flüssigem Schwefeldioxyd gefunden hat¹⁶⁾, sollen aus diesem Ergebnis weitergehende Schlüsse nicht gezogen werden; wir glauben aber berechtigt zu sein, auch darin eine qualitative Bestätigung für die Hantzschsche Auffassung zu sehen.

Beschreibung der Versuche

Bromo-trimethyl-ammonium-bromid (I)

5.9 g Trimethylamin wurden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei -20° unter ständigem Rühren eine Lösung von 16 g Brom in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen gelassen. Die sich ausscheidenden hellgelben Kristalle wurden umgehend abgesaugt und i. Vak. über festem Natriumhydroxyd und Paraffin getrocknet, waren aber nur wenige Tage unverändert haltbar. Schmp. 84°; Ausb. 20 g (91% d.Th.).

¹⁶⁾ Vergl. G. Jander, Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Berlin 1949.

Schüttelt man die Substanz mit wäbr. Kaliumjodidlösung, so tritt im Laufe von 3 Stdn. vollständige Lösung ein, und es läßt sich jodometrisch etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Brom erfassen.

0.2568 g Sbst.: 10.8 ccm 0.1 *n* Na₂S₂O₃

[C₃H₉NBr] Br (218.9) Ber. Br 73.1 Gef. Br 33.8

Schüttelt man hingegen in Eisessig-Lösung mit überschüss., gepulvertem Kaliumjodid und setzt erst allmählich Wasser zu⁷⁾, so läßt sich das gesamte Brom jodometrisch titrieren.

0.2017 g Sbst.: 18.3 ccm 0.1 *n* Na₂S₂O₃

[C₃H₉NBr] Br (218.9) Ber. Br 73.1 Gef. Br 72.8

Thermische Zersetzung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid: 10 g Sbst. wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen und im Wasserbad auf 80–85° erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune Schmelze, die bei weiterem Erhitzen viscoser wurde und beim Abkühlen zu einer tief dunkelbraunen Masse erstarrte; diese rauchte beim Öffnen des Rohres an feuchter Luft, und bildete beim Schütteln mit Wasser innerhalb von 5–10 Min. eine tiefbraun gefärbte Lösung.

1.) Die wäbr. Lösung von 5.1314 g der durch therm. Zersetzung erhaltenen Masse wurde mit Tetrachlorkohlenstoff erschöpfend extrahiert. Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde im Meßkolben auf 200 ccm aufgefüllt, ein aliquoter Teil davon mit wäbr. Kaliumjodid-Lösung geschüttelt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Ber. für 0.5 Mol. elementares Brom 234 ccm 0.1 *n* Na₂S₂O₃; gef. 200 ccm 0.1 *n* Na₂S₂O₃.

Die nach dem Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff hinterbliebene wäbr. Phase wurde filtriert, im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und in 10 ccm davon die Menge Bromid-Ionen nach Volhard titriert. Ber. für 1 Äquiv. Bromid-Ionen 23.4 ccm 0.1 *n* AgNO₃; gef. 22.7 ccm 0.1 *n* AgNO₃.

50 ccm derselben Lösung wurden mit überschüss. Natronlauge versetzt und bei etwa 60° die flüchtigen Amine in vorgelegte 0.1 *n* HCl übergetrieben. Ber. für 1 Mol. Amin 117 ccm 0.1 *n* HCl; gef. 115 ccm 0.1 *n* HCl.

Aus der titrierten Lösung wurden die flüchtigen Amine mit Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt und im Stickstoffstrom in eine auf –95° gekühlte und mit 5 ccm absol. Äther beschickte Vorlage übergetrieben. Zu der äther. Lösung wurde eine Lösung von 2 g Phenylsenföf in 5 ccm Äther gegeben. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde der ausgeschiedene *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff vom Schmp. 136° abgesaugt und gewogen. Ber. 1.1 g; gef. 1.0 g (95% d.Th.).

Die durch Abfiltrieren vom Thioharnstoff befreite äther. Lösung wurde anschließend mit einer Lösung von 3 g ω -Brom-acetophenon in 5 ccm Äther versetzt und das gebildete Trimethyl-phenacyl-ammonium-bromid vom Schmp. 206° nach 12stdg. Stehenlassen abgesaugt und gewogen. Ber. 1.5 g; gef. 1.3 g (87% d.Th.).

2.) 1.9233 g der durch therm. Zersetzung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid erhaltenen Masse wurden in angesäuerte Kaliumjodid-Lösung eingewogen, durch Schütteln gelöst und das in Freiheit gesetzte Jod mit 0.1 *n* Na₂S₂O₃ titriert. Ber. für 0.5 Mol. elementares Brom 87.8 ccm 0.1 *n* Na₂S₂O₃; gef. 87.4 ccm 0.1 *n* Na₂S₂O₃.

Die titrierte Lösung wurde mit 0.1 *n* NaOH gegen Bromphenolblau neutralisiert und mit einer gegen den gleichen Indicator neutralisierten Lösung von 2 g Hydroxylaminhydrochlorid in 20 ccm Wasser versetzt. Nach 1stdg. Stehenlassen wurde die in Freiheit gesetzte Säure mit 0.1 *n* NaOH gegen Bromphenolblau titriert. Ber. für 0.5 Mol. Formaldehyd 43.9 ccm 0.1 *n* NaOH; gef. 42.6 ccm 0.1 *n* NaOH.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Formaldehyds mit Chromotrop-säure⁸⁾ wurden 1.7201 g der durch therm. Zersetzung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid erhaltenen Substanz in angesäuertes Jodkalium-Lösung gelöst, das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat-Lösung gebunden, die Lösung mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und sodann mit 10 ccm konz. Phosphorsäure angesäuert. Hierauf wurde mit überhitztem Wasserdampf destilliert, bis eine Probe des übergehenden Destillates keine Farbreaktion mit Chromotropsäure zeigte. 20 ccm der erhaltenen 2 l Wasserdampfdestillat wurden auf 100 ccm verdünnt, womit die ursprünglich vorliegende Substanz in 10 l Wasser gelöst vorlag, und in 1 ccm dieser Verdünnung der Formaldehyd colorimetrisch mit Chromotropsäure bestimmt. Gef. 11 γ pro ccm, d. s. 0.11 g Formaldehyd in der Gesamtmenge; ber. 0.12 g Formaldehyd beim Vorliegen von 0.5 Mol. in dem durch therm. Zersetzung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid erhaltenen Produkt.

1 l der Lösung, die zur colorimetrischen Bestimmung des Formaldehyds gedient hatte, wurde mit 20 ccm 10-proz. Ammoniak-Lösung versetzt und nach 1 stdg. Stehenlassen auf dem Wasserbad trockengedunstet. Der kristalline Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte die Identitätsproben des Hexamethylenetetramins nach G. Romijn¹⁷⁾.

Zersetzung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid mit einer wäßrigen Lösung von Chlorwasserstoff: 1.) 0.4949 g Bromo-trimethyl-ammonium-bromid wurden mit einem Gemisch von je 10 ccm Wasser und 38-proz. Salzsäure sowie 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff bis zur Lösung geschüttelt (etwa 3 Min.). Sodann wurde abgetrennt, die wäßr. Phase mit Tetrachlorkohlenstoff erschöpfend extrahiert und der Gehalt an Brom in den vereinigten Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen bestimmt. Ber. auf 1 Mol. Brom 45.2 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; gef. 45.0 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2.) 0.2274 g Trimethylamin wurden in Wasser gelöst und mit der her. Menge Bromwasser versetzt. Es schieden sich die hellgelben Kristalle des Bromo-trimethyl-ammonium-bromids ab, die abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen wurden. Sie wurden noch feucht in eine Flasche übergeführt und mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und dem gleichen Vol. 25-proz. Salzsäure bis zur Lösung geschüttelt (etwa 10 Min.). Sodann wurde abgetrennt und die wäßr. Phase mit Tetrachlorkohlenstoff erschöpfend ausgezogen; die Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen wurden auf 200 ccm aufgefüllt. In einem aliquoten Teil wurde der Gehalt an Brom jodometrisch ermittelt. Ber. auf 1 Mol. Brom 77.0 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; gef. 77.5 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Die nach dem Umschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff hinterbliebene wäßr. Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der kristalline Rückstand wiederholt in Wasser aufgenommen und wieder trockengedampft. Nach dem Trocknen bei 100°/11 Torr über Diphosphorpentoxyd wurde der Halogengehalt nach Volhard bestimmt. 0.2316 g Sbst.: Gef. 23.8 ccm 0.1 n AgNO_3 ; ber. für Trimethyl-ammonium-hydrochlorid 24.2 ccm 0.1 n AgNO_3 .

Umsetzung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid mit Trimethylamin in flüssigem Schwefeldioxyd: 2.0163 g Bromo-trimethyl-ammonium-bromid wurden in 10 ccm flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und mit der äquiv. Menge Trimethylamin im Bombenrohr auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der kristalline Rückstand nach dem Erhitzen i. Vak. auf +50° mit Tetrachlorkohlenstoff und anschließend mit Äther behandelt, wobei aber nichts in Lösung ging. Beim Behandeln mit Wasser trat hingegen Lösung ein. Es wurde auf 100 ccm aufgefüllt und in 10 ccm der Gehalt an Bromid-Ionen nach Volhard bestimmt. Ber. 18.3 ccm 0.1 n AgNO_3 ; gef. 17.8 ccm 0.1 n AgNO_3 .

In 50 ccm der wäßr. Lösung wurden nach Zusatz überschüss. Natronlauge die flüchtigen Amine im Stickstoffstrom bei 60° in eine Vorlage von 0.1 n HCl übergetrieben. Ber. 91.5 ccm 0.1 n HCl; gef. 88.0 ccm 0.1 n HCl.

Die titrierte Lösung wurde alkalisch gemacht, die flüchtigen Amine wurden erneut in eine Vorlage getrieben, die auf -90° gekühlt war und absol. Äther enthielt. In der äther. Lösung wurde Dimethylamin mit Phenylsenföls als Thioharnstoff-Derivat gefällt und gewogen. Ber. für 1 Mol. 0.82 g; gef. 0.69 g (85% d.Th.). Im Filtrat wurde Trimethylamin durch Zusatz von ω -Brom-acetophenon gefällt und das gebildete Trimethyl-phenacyl-ammonium-bromid vom Schmp. 206° gewogen. Ber. 1.18 g für 1 Mol. Trimethylamin; gef. 1.09 g (91% d.Th.).

In 5 ccm der ursprünglichen wäßr. Lösung, aus der die flüchtigen Amine nicht entfernt waren, wurde anschließend der Gehalt an Formaldehyd bestimmt. Sie wurden dazu auf 1 l im Meßkolben aufgefüllt. In 1 ccm der so erhaltenen Lösung wurden sodann mit Chromotropsäure 12 γ Formaldehyd gefunden, d.h. in der Gesamtmenge 0.24 g Formaldehyd; ber. auf 1 Mol. 0.28 g.

Umsetzung von Bromo-trimethyl-ammonium-bromid mit Tribenzylamin in flüssigem Schwefeldioxyd: 1.5401 g Bromo-trimethyl-ammonium-bromid wurden in 5 ccm flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und mit einer Lösung von 2.02 g

¹⁷⁾ C. 1895 II, 257.

Tribenzylamin in 5 ccm Schwefeldioxyd im Bombenrohr bei -20° vermischt. Es schieden sich hellgelbe Kristalle ab, die sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur im Laufe von etwa 1 Stde. lösten und dann auch durch Abkühlen der Lösung auf -22° nicht mehr zur Abscheidung zu bringen waren. Nach Erhitzen des zugeschmolzenen Rohres auf $+80^{\circ}$ wurde nach dem Abkühlen das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieben hellgelbe Kristalle.

1.0634 g des kristallinen Rückstandes wurden in Wasser gelöst. Der gebildete Benzaldehyd wurde im Wasserdampfstrom abdestilliert und im Destillat nach Versetzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in der bereits beschriebenen Weise acidimetrisch bestimmt. Ber. für 1 Mol. 21.1 ccm 0.1 *n* KOH; gef. 22.1 ccm 0.1 *n* KOH.

Der Rückstand der ersten Wasserdampfdestillation wurde mit überschüss. Natronlauge versetzt und flüchtiges Amin im Stickstoffstrom bei etwa 60° in vorgelegte Säure übergetrieben. Ber. für 1 Mol. 21.1 ccm 0.1 *n* HCl; gef. 21.6 ccm 0.1 *n* HCl.

Das flüchtige Amin wurde aus der titrierten Lösung wieder in Freiheit gesetzt und im Stickstoffstrom in eine 5 ccm absol. Äther enthaltende, auf -90° gekühlte Vorlage destilliert. Beim Versetzen mit Phenylsenfölbildete sich kein Thioharnstoff-Derivat. Nach Zugabe von ω -Brom-acetophenon schieden sich aber Kristalle von Trimethylphenacyl-ammonium-bromid vom Schmp. 206° ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen wurden. Ber. für 1 Mol. 0.54 g; gef. 0.50 g (93% d. Th.).

Der vom flüchtigen Amin befreite Rückstand der ersten Wasserdampfdestillation wurde sodann bei alkal. Reaktion einer zweiten Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging ein mit Wasser nicht mischbares Öl über, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat wurde in die äther. Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet, das ausgefallene Hydrochlorid des Dibenzylamins abgesaugt und gewogen. Ber. 0.49 g; gef. 0.48 g (98% d. Th.), Schmp. 256° ¹⁸⁾. Zur Identifizierung wurde das Amin aus der wäbr. Lösung des Hydrochlorids durch Zusatz von Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wurde nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat abdestilliert, der Rückstand in 2 ccm absol. Alkohol gelöst u. mit einer Lösung von 0.5 g Phenylsenfölbildete sich kein Thioharnstoff-Derivat. Nach Zugabe von ω -Brom-acetophenon schieden sich aber Kristalle von Trimethylphenacyl-ammonium-bromid vom Schmp. 206° ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen wurden. Ber. für 1 Mol. 0.54 g; gef. 0.50 g (93% d. Th.).

$C_{21}H_{20}N_2S$ (332.3) Gef. C 75.94 H 6.09 N 8.42 Ber. C 75.85 H 6.06 N 8.43

Jodo-trimethyl-ammonium-jodid

5.9 g Trimethylamin wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 25 g Jod in 100 ccm 10-proz. Kaliumjodid-Lösung versetzt. Es schieden sich sofort hellgelbe Kristalle ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Natriumhydroxyd und Paraffin getrocknet wurden. Schmp. 66° ; Ausb. 29 g (94% d. Th.).

Thermische Zersetzung von Jodo-trimethyl-ammonium-jodid: 1.) 2.5198 g Jodo-trimethyl-ammonium-jodid wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen und im Wasserbad auf 70° erhitzt. Die Substanz schmolz unter Dunkelfärbung und erstarrte beim Abkühlen auf Zimmertemperatur zu einer stahlgrauen, kristallinen Masse, die sich nach 30 Min. langem Schütteln in wäbr. Kaliumjodid-Lösung vollständig löste. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm wurden in je 25 ccm der wäbr. Lösung die Zersetzungsprodukte bestimmt, wobei für freies Jod 20.3 ccm 0.1 *n* $Na_2S_2O_3$ (ber. 20.13 ccm) verbraucht wurden, und für Formaldehyd nach dem Hydroxylamin-Verfahren 10.02 ccm 0.1 *n* KOH (ber. 10.07 ccm).

2.) 5.7228 g Jodo-trimethyl-ammonium-jodid wurden wie oben beschrieben auf 70° erhitzt und in Kaliumjodid-Lösung gelöst. Das ausgeschiedene Jod wurde sodann mit Tetrachlorkohlenstoff erschöpfend extrahiert und in der wäbr. Lösung flüchtiges Amin durch Überdestillieren aus alkal. Lösung in vorgelegte 1 *n* HCl bestimmt. Verbraucht 18.1 ccm *n* HCl; ber. 18.3 ccm *n* HCl.

Sodann wurden die flüchtigen Amine in der bereits beschriebenen Weise in 5 ccm auf -95° gekühlten Äther destilliert und mit einer Lösung von 2 g Phenylsenfölbildete sich kein Thioharnstoff-Derivat. Nach Zugabe von ω -Brom-acetophenon schieden sich aber Kristalle von Trimethylphenacyl-ammonium-bromid vom Schmp. 206° ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen wurden. Ber. für 1 Mol. 0.54 g; gef. 0.50 g (93% d. Th.).

¹⁸⁾ H. Limpricht, A. 144, 305 [1867].

5 ccm absol. Äther versetzt. Das abgeschiedene Thioharnstoff-Derivat wurde nach 12 stdg. Stehenlassen abgesaugt und gewogen. Ber. 1.66 g; gef. 1.59 g (96% d.Th.).

Bromo-tribenzyl-ammonium-bromid

14 g Tribenzylamin und 8 g Brom wurden in je 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und beide Lösungen unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung und lebhaftem Rühren zusammengegeben. Es schieden sich hellgelbe Kristalle ab, die umgehend abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und i. Vak. über festem Natriumhydroxyd und festem Paraffin getrocknet wurden.

Bromo-tribenzyl-ammonium-bromid färbt sich bei 78–80° dunkel und ist bei 156° vollständig durchgeschmolzen; Ausb. 21 g (96% d.Th.).

0.4842 g Sbst. wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der übergegangene Benzaldehyd wurde nach dem Hydroxylamin-Verfahren bestimmt: Gef. 11.5 ccm 0.1 n KOH; ber. 10.8 ccm. Der stark sauer reagierende Destillationsrückstand wurde auf 100 ccm aufgefüllt; 50 ccm davon wurden acidimetrisch gegen Methylorange titriert und 25 ccm argentometrisch nach Volhard: Gef. 5.26 ccm 0.1 n KOH, 5.48 ccm 0.1 n AgNO₃; ber. jeweils 5.41 ccm. Die gegen Methylorange neutralisierte Lösung wurde mit überschüss. Natronlauge versetzt und einer zweiten Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging ein farbloses Öl über, welches in Äther aufgenommen wurde und aus dieser Lösung nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat mit Chlorwasserstoff als salzsaures Salz, Schmp. 256°, gefällt wurde. Ber. 0.13 g Dibenzylamin-hydrochlorid, gef. 0.12 g (94% d.Th.).

Äquiv.-Bestimmung durch Titration nach Volhard. 0.1002 g Sbst.: Ber. 4.29 ccm 0.1 n AgNO₃; gef. 4.16 ccm 0.1 n AgNO₃.

Thermische Zersetzung von Bromo-tribenzyl-ammonium-bromid: 2.8269 g Bromo-tribenzyl-ammoniumbromid wurden in zugeschmolzenem Rohr im siedenden Wasserbad einige Min. erhitzt. Die geschmolzene Substanz erstarrte beim Erkalten und bildete eine tiefbraune, feste Masse.

1.) Beim Behandeln der durch thermische Zersetzung erhaltenen Masse mit Wasser wurde eine farblose, stark sauer reagierende Lösung erhalten, die anschließend der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Es ging Benzaldehyd über, der in der oben angegebenen Weise nach der Hydroxylamin-Methode acidimetrisch bestimmt wurde. Ber. für 1 Mol. Benzaldehyd 63.2 ccm 0.1 n KOH; gef. 61.3 ccm 0.1 n KOH.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht und das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der äther. Lösung über geglühtem Kaliumcarbonat wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Hydrochlorid des Dibenzylamins ausgefällt, getrocknet und gewogen. Gef. 1.38 g; ber. auf 1 Mol. Dibenzylamin 1.47 g (94% d.Th.). Die Reinheit des isolierten Hydrochlorids zeigte einerseits der Schmp. 256°¹⁸⁾, sowie die Titration nach Volhard. 0.1429 g Sbst.: Ber. 6.11 ccm 0.1 n AgNO₃; gef. 6.19 ccm 0.1 n AgNO₃.

2.) 0.5988 g der durch thermische Zersetzung von Bromo-tribenzyl-ammonium-bromid erhaltenen Masse wurden in Wasser gelöst und bis zum Verschwinden des Benzaldehyd-Geruches erhitzt. Sodann wurde die freie Säure gegen Methylorange als Indicator titriert. Ber. für 2 Äquiv. HBr 13.4 ccm 0.1 n KOH; gef. 13.0 ccm 0.1 n KOH.

3.) 1.9434 g der durch therm. Zersetzung vom Bromo-tribenzyl-ammonium-bromid erhaltenen Masse wurden mit einer Lösung von Kaliumjodid und überschüss. 0.1 n Na₂S₂O₃ geschüttelt, bis alles gelöst war. Sodann wurde das überschüss. Thiosulfat mit 0.1 n Jodlösung zurücktitriert. Ber. für 0.5 Mol. Brom 43.5 ccm 0.1 n Na₂S₂O₃; gef. 44.2 ccm 0.1 n Na₂S₂O₃.

Aus der titrierten Lösung wurde Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert und im Destillat nach der Hydroxylamin-Methode acidimetrisch bestimmt. Ber. auf 0.5 Mol. Benzaldehyd 21.7 ccm 0.1 n KOH; gef. 22.2 ccm 0.1 n KOH.

Der Rückstand der ersten Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht und erneut mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Dibenzylamin wurde aus dem Destillat mit Äther aufgenommen und aus dieser Lösung nach dem Trocknen über Kalium-

carbonat durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid ausgefällt, abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ber. für 0.5 Mol. 0.51 g; gef. 0.49 g (96% d.Th.). Die Reinheit der Substanz wurde durch Titration nach Volhard geprüft. 0.3536 g Sbst.: Ber. 15.1 cem 0.1 *n* AgNO₃; gef. 15.8 cem 0.1 *n* AgNO₃.

Das im Rückstand der zweiten Wasserdampfdestillation hinterbleibende Tribenzylamin wurde gleichfalls in Äther aufgenommen und aus dieser Lösung nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid ausgefällt, abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ber. für 0.5 Mol. 0.70 g; gef. 0.72 g (102% d.Th.). Anschließend wurde die Reinheit des Salzes durch Titration nach Volhard geprüft. 0.4366 g Sbst.: Ber. 13.5 cem 0.1 *n* AgNO₃; gef. 14.0 cem 0.1 *n* AgNO₃.

Chloro-trimethyl-ammonium-chlorid

4.5 g Trimethylamin wurden in 50 cem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei -15° unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 5.4 g Chlor in 100 cem Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Es schieden sich farblose Kristalle aus, die schnell abgesaugt, mit eiskaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und auf einem Tonteller im Vakuumexsiccator über Natriumhydroxyd und festem Paraffin getrocknet wurden.

0.4492 g Chloro-trimethyl-ammonium-chlorid wurden mit 10 cem 10-proz. Kaliumjodid-Lösung und 10 cem rauchender Salzsäure bis zur Lösung geschüttelt (etwa 3 Min.) und das ausgeschiedene Jod mit 0.1 *n* Na₂S₂O₃ titriert. Ber. für 1 Mol. Chlor 69.2 cem 0.1 *n* Na₂S₂O₃; gef. 68.9 cem 0.1 *n* Na₂S₂O₃.

Thermische Zersetzung von Chloro-trimethyl-ammonium-chlorid: Beim Versuch, in ein Rohr eingeschmolzenes Chloro-trimethyl-ammonium-chlorid durch allmähliches Erwärmen im Wasserbad umzulagern, trat bei etwa 36° explosionsartige Zersetzung ein. Es wurden daher Proben des dargestellten Präparates im zugeschmolzenen Bombenrohr bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die anfangs trockenen und farblosen Kristalle bildeten im Laufe von 3 Wochen eine meergrüne, feuchte Masse und auch der Gasraum war schon bald deutlich grün gefärbt.

1.) Wurde nach etwa 3 Wochen ein Rohr mit einer Einwaage von 1.407 g Chloro-trimethyl-ammonium-chlorid geöffnet, so entwich unter Druck stehendes Chlor. Der kristalline Rückstand wurde in mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumjodid-Lösung gelöst und das ausgeschiedene Jod durch Natriumthiosulfat gebunden. Sodann wurden die flüchtigen Amine durch Zugabe von Lauge und Erhitzen der Lösung auf 70° im Stickstoffstrom in vorgelegte *n* HCl überdestilliert. Ber. 10.8 cem *n* HCl; gef. 10.5 cem *n* HCl.

Die flüchtigen Amine wurden aus der Titrationslösung durch Zugabe von Lauge erneut in Freiheit gesetzt und im Stickstoffstrom in eine 5 cem absol. Äther enthaltende und auf -90° gekühlte Vorlage getrieben. Die äther. Lösung wurde mit einer Lösung von 2 g Phenylsenföhl in 10 cem absol. Äther versetzt und die abgeschiedenen Kristalle von *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff nach 1 stdg. Stehenlassen abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet; Schmp. 136°. Ber. 0.97 g; gef. 0.93 g (95% d.Th.).

Im Filtrat wurde Trimethylamin durch Zugabe einer Lösung von 2 g ω -Bromacetophenon in 10 cem absol. Äther als Trimethylphenacyl-ammonium-bromid gefällt, abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen; Schmp. 206°. Ber. 1.4 g; gef. 1.3 g (92% d.Th.).

2.) Ein zweites Rohr mit einer Einwaage von 0.9136 g Chloro-trimethyl-ammonium-chlorid wurde nach 3wöchigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur auf -90° gekühlt und sodann geöffnet, wobei kein Überdruck wahrzunehmen war. Das offene Ende des Rohres wurde umgehend in eine mit Salzsäure angesäuerte Kaliumjodid-Lösung getaucht und das Rohr sodann auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei Jod ausgeschieden wurde. Die im Rohr verbliebenen Kristalle wurden gleichfalls in angesäuerter Kaliumjodid-Lösung gelöst und beide Lösungen im Meßkolben vereint auf 250 cem aufgefüllt. In 50 cem dieser Lösung wurde das ausgeschiedene Jod durch Titration mit 0.1 *n* Na₂S₂O₃ bestimmt. Ber. für 0.5 Mol. Cl 14.1 cem 0.1 *n* Na₂S₂O₃; gef. 13.9 cem 0.1 *n* Na₂S₂O₃.

Die titrierte Lösung wurde anschließend gegen einen Misch-Indicator aus 5 Tropfen 0.1-proz. alkohol. Dimethylgelb-Lösung und 3 Tropfen 0.1-proz. alkohol. Methylenblau-

Lösung neutralisiert und mit einer gegen denselben Indicator neutralisierten Lösung von 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 50 ccm Wasser versetzt. Nach 1 stdg. Stehenlassen wurde die gebildete Salzsäure mit 0.1 n NaOH titriert. Ber. für 0.5 Mol. Formaldehyd 7.0 ccm 0.1 n KOH; gef. 6.9 ccm 0.1 n KOH.

Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes diente ein Wechselstrom-Gerät der Firma Siemens und Halske zur Messung von Widerständen zwischen 10 und 10^4 Ohm, mit Kompensationsschaltung und optischer Ablesung. Die Leitfähigkeit des zur Messung verwendeten flüssigen Schwefeldioxyds und Tetrachlorkohlenstoffs lag unterhalb der Empfindlichkeit des Gerätes. Das Leitfähigkeits-Gefäß bestand aus 2 Zellen, die durch Öffnen eines Glashahnes miteinander verbunden werden konnten. Jede Zelle hatte zwei platinierete Elektroden von 8×8 mm Querschnitt, die in einem Abstand von 5 mm durch Glasstäbe fixiert waren.

Zunächst wurde die Widerstandscapazität der beiden Zellen getrennt gemessen mit Hilfe der Bestimmung der Leitfähigkeit einer 0.02 n KCl-Lösung bei 0° . In beiden Zellen wurden sodann je 6 ccm Schwefeldioxyd kondensiert und der Glashahn zwischen den Zellen geschlossen. In die eine Zelle wurde anschließend eine Lösung von 0.24 mMol Brom in 2.00 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegeben, in die andere eine Lösung von 0.24 mMol Trimethylamin in 0.91 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Sodann wurde zunächst bei -20° (± 1) der Widerstand beider Zellen getrennt gemessen¹⁹⁾. Anschließend wurde der die Zellen verbindende Glashahn geöffnet, durch Umschütteln für gründliche Vermischung gesorgt und abermals der Widerstand beider Zellen bei -20° (± 1) getrennt gemessen.

Zelle 1

a) 0.02 n KCl ($\kappa_0^\circ = 1.522 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$)

$$W_0^\circ = 2.37 \cdot 10^2 \Omega$$

$$C_1 = 0.361$$

b) Brom-Schwefeldioxyd-Tetrachlorkohlenstoff

$$W_{-20^\circ} = 4.5 \cdot 10^3 \Omega$$

$$\kappa_{-20^\circ} = 8.0 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$$

c) Trimethylamin-Brom-Schwefeldioxyd-Tetrachlorkohlenstoff

$$W_{-20^\circ} = 2.68 \cdot 10^2 \Omega$$

$$\kappa_{-20^\circ} = 13.5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

Zelle 2

a) 0.02 n KCl ($\kappa_0^\circ = 1.522 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$)

$$W_0^\circ = 2.52 \cdot 10^2 \Omega$$

$$C_2 = 0.383$$

b) Trimethylamin-Schwefeldioxyd-Tetrachlorkohlenstoff

$$W_{-20^\circ} = 4.9 \cdot 10^3 \Omega$$

$$\kappa_{-20^\circ} = 7.8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$$

c) Trimethylamin-Brom-Schwefeldioxyd-Tetrachlorkohlenstoff

$$W_{-20^\circ} = 2.85 \cdot 10^2 \Omega$$

$$\kappa_{-20^\circ} = 13.5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

Aus den gemessenen Werten für die spezifische Leitfähigkeit errechnet sich für das in Lösung befindliche Bromo-trimethyl-ammonium-bromid eine molare Leitfähigkeit von $\Lambda_{0.016} = 84$.

¹⁹⁾ Die von uns gemessenen Leitfähigkeiten der Einzellösungen sind höher, als sie für Lösungen von Brom bzw. Trimethylamin in sehr reinem Schwefeldioxyd im Schrifttum angegeben sind; vergl. Jander, Fußn. 16). Der wesentliche Grund dürfte darin zu sehen sein, daß man bei der von uns gewählten Versuchsanordnung auf große Schwierigkeiten stößt, Verunreinigungen durch Luftfeuchtigkeit auszuschließen.