

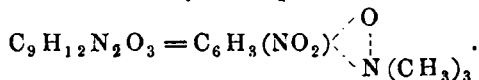
diese Spaltung bei den Pinakonen mit Benzolresten leicht, bei denen mit Alkoholradialen verhältnissmässig schwer erfolgt. Weiter hat es sich gezeigt, dass den Pinakonen zwei Arten von Pinakolinen entsprechen, von denen das eine ( $\beta$ ) sich leicht, das andere ( $\alpha$ ) dagegen nur schwer erhalten lässt, aus den Pinakonen mit Benzolresten hat das letztere dargestellt werden können. Beide Pinakoline können dann auch direkt aus den Ketonen erhalten werden, doch ist dieses für das  $\alpha$ -Pinakolin bis jetzt nur bei den rein aromatischen Ketonen gelungen, bei denen, welche zugleich Alkoholradial (Acetophenon) enthalten, hat nur das  $\beta$  dargestellt werden können und die Ketone der Fettreihe scheinen auch dieses nicht direkt zu liefern. Endlich scheint kein Ketonpinakon ein wirklicher, zweierthiger Alkohol zu sein.

166. Peter Griess: Ueber eine neue Art von Ammoniumverbindungen.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Trimethylnitrophenolammonium,

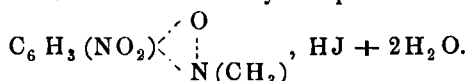


Die Darstellung dieser Base geschieht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das zuerst von Laurent und Gerhardt beschriebene Amidonitrophenol:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{NH}_2\text{OH}$ , und zwar wird dabei ebenso verfahren, wie bei derjenigen der in meiner vorigen Mittheilung erwähnten Trimethylphenolammoniumbasen. Uebrigens ist es durchaus nicht nöthig, dass man sich zum Freimachen des Trimethylnitrophenolammoniums aus seinen Salzen des Silberoxyds oder kohlen-sauren Silbers bediene, sondern es kann dieses viel zweckmässiger durch Kalilauge bewerkstelligt werden. Man setzt diese zu einer kochend gesättigten, wässerigen Lösung dieser Salze und lässt darauf erkalten, wobei sich der grösste Theil der neuen Base in Krystallen abscheidet, während der Rest durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden kann. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser liefert sie vollkommen rein.

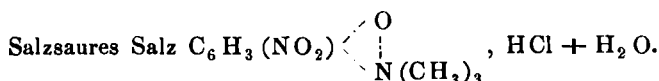
Das Trimethylnitrophenolammonium krystallisirt in gelben, glänzenden, stark bitter schmeckenden Nadeln, oder auch in länglichen Täfelchen. Sowohl in kochendem Wasser, als auch in kochendem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, wogegen es in der Kälte von diesen Flüssigkeiten nur wenig und von Aether und Benzol gar nicht aufgenommen wird. Auf Pflanzenfarben zeigt es keine Reaktion.

Selbst bei 200° konnte dasselbe noch nicht zum Schmelzen gebracht werden. Durch stärkeres Erhitzen erleidet es eine lebhaftere Zersetzung, wobei es zum grössten Theile verkohlt und nur wenig davon verwandelt sich in ein röthlich gefärbtes, basisches, flüchtiges Oel. Trotz seiner Nitrogruppe ist es eine verhältnissmässig starke Base. Denn obwohl es aus seinen Auflösungen in Säuren durch Kalilauge und auch durch Ammoniak, wenn man dieses in einem sehr grossen Ueberschusse anwendet, abgeschieden wird, so ist es andererseits auch wieder fähig, beim Eindampfen seiner Lösungen mit Salmiak das Ammoniak aus letzterem auszutreiben unter gleichzeitiger Bildung seines salzsauren Salzes.

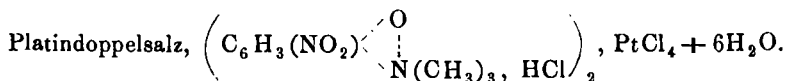
Jodwasserstoffsäures Trimethylnitrophenolammonium,



Es krystallisirt in fast ganz weissen Nadeln, welche ziemlich leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich sind.

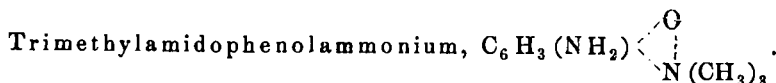


Dasselbe schießt in wohlausgebildeten Säulen oder Prismen an, welche von Wasser nahezu in demselben Verhältnisse, wie die vorige Verbindung, aufgenommen werden.



Hellgelbe Nadeln oder schmale, rhombische Blättchen. Es ist schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem und fast ganz unlöslich in Alkohol.

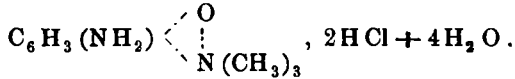
Das Perjodid fällt zunächst ölig aus; erstarrt aber nachher zu kleinen, braunen Nadeln.



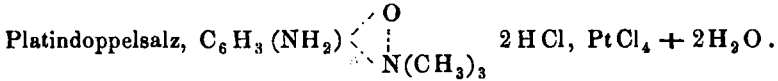
Diese zweisäurige Base bildet sich, wenn das Trimethylnitrophenolammonium in gewöhnlicher Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt wird.

Nach dem Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung, hinterbleibt sie in Form ihres salzsauren Salzes. Im freien Zustande habe ich sie noch nicht erhalten.

Salzsaures Trimethylamidophenolammonium,

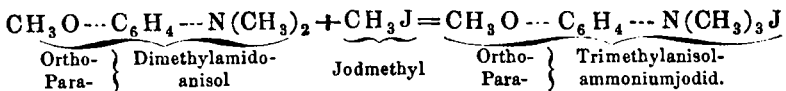
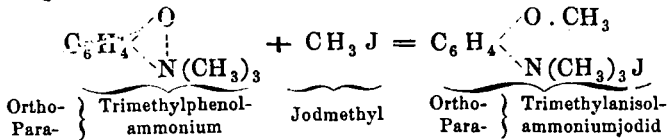


Es krystallisirt in weissen, in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslichen Blättchen. Aus seiner concentrirten, alkoholischen Lösung wird es durch Aether vollständig wieder abgetrennt. Eisenchlorid färbt es tief violett.



Kleine, kurze, rhombische oder sechsseitige, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Durch kochendes Wasser erleiden diese Zersetzung unter Entwicklung eines chinonartigen Geruchs und Bildung einer kaffebraunen Flüssigkeit.

Anhangsweise möchte ich hier noch einige Versuche erwähnen, die ich angestellt habe, um die drei nunmehr bekannten Trimethylphenolammoniumbasen noch höher zu methylieren. Mit dem Trimethylnitrophenolammonium ist mir dieses nicht gelungen, wohl aber mit dem in meiner vorigen Mittheilung beschriebenen, Ortho- und Paratrimethylphenolammonium. Werden die mit etwas Kalilauge versetzten, methylalkoholischen Lösungen der letztern Basen längere Zeit in der Kälte mit Jodmethyl in Berührung gelassen, so nehmen sie von diesem ein Molekül auf, unter Bildung entsprechender Trimethylanisolammoniumjodide, die sich nach und nach in Krystallen abscheiden. Ich habe mich ferner überzeugt, dass dieselben Jodide auch erhalten werden, wenn man anstatt der Trimethylphenolammoniumbasen die damit isomeren Dimethylamidoanisele der Einwirkung von Jodmethyl aussetzt. Folgende Gleichungen versinnlichen beide Bildungsweisen:



Zur Charakterisirung dieser Jodide und einiger anderen, daraus von mir dargestellten Trimethylanisolammoniumverbindungen mögen die nachstehenden, kurzen Angaben genügen:

## Orthotrimethylanisolammoniumverbindungen.

Jodid,  $\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{J}$ .

Es krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die von Wasser und Alkohol beim Kochen leicht, in der Kälte aber schwer aufgenommen werden.

Platindoppelsalz,  $\text{CH}_3\text{O} \cdots (\text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl})_2, \text{Pt Cl}_4$ .

Es bildet zarte, gelbe, glänzende Blättchen, oder, beim langsamen Krystallisiren, sechsseitige Täfelchen, die namentlich in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Hydrat,  $\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)\text{OH} (?)$ 

Durch Behandlung der Jodverbindung mit Silberoxyd erhält man es als eine stark alkalische, begierig Kohlensäure anziehende, zerfliessliche Masse, welche sich nach und nach schon in dem Wasserbade, rascher aber in höherer Temperatur, in Orthodimethylamidoanisol und, wie es scheint, Methylalkohol spaltet.

## Paratrimethylanisolammoniumverbindungen.

Jodid,  $\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{J}$ .

Vier- oder sechsseitige Tafeln oder Blättchen.

Platindoppelsalz,  $\text{CH}_3\text{O} \cdots (\text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl})_2, \text{Pt Cl}_4$ .

Kleine, gelbe, sechsseitige Prismen.

Gegen Lösungsmittel verhalten sich diese beiden Salze, wie die entsprechenden Orthoverbindungen.

Hydrat,  $\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH} (?)$ 

Ganz ähnlich dem Orthohydrat. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Paradimethylamidoanisol und Methylalkohol.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Trimethylanisolammoniumverbindungen genau übereinstimmen mit den gewöhnlichen Ammoniumverbindungen, weshalb ich eine eingehendere Untersuchung derselben nicht für nöthig erachte.