

chlorid portionsweise eingetragen. Als die zuerst sehr lebhafte Reaction nachgelassen hatte wurde dieselbe durch Einstellen in warmes Wasser zu Ende geführt.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Aethers wurde der Rückstand im Dampfstrom destillirt: es ging der durch seinen Geruch unverkennbare Aethylester der Benzoëssäure über; zum Schluss trat durch Zersetzung des Chlorids entstandene Benzoëssäure auf. Das Dampfdestillat wurde ausgeäthert, der Extract mit Soda gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und rectificirt; es destillirten 30 g Benzoëssäureäthylester vom Sdp. 213°, also fast 50 pCt. der berechneten Menge.

Auch in Gegenwart von tertiären Basen liefern Säurechloride in ätherischer Lösung Aethylester, allerdings in relativ sehr geringer Menge (vergl. die Abhandlung von E. Wedekind: »Ueber die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hilfe von tertiären Aminen« S. 2073).

Aus dem Dargelegten ergibt sich, dass Aether in Anwesenheit von Eisen- und Aluminium-Chlorid, sowie von Chlorzink und von tertiären Basen nicht als indifferentes Lösungsmittel gelten kann, eine Thatsache, die seit dem Bekanntwerden der Versuche von P. Jannasch¹⁾ über die Aethylierung von Benzolen und Phenolen mit Hilfe von Aether und Aluminiumchlorid nichts Ueberraschendes mehr hat; die genannten Agentien bewirken nicht nur eine Salzsäure-, sondern auch eine Chloräthyl-Abspaltung.

321. Wahan Manoukian: Ueber die Einwirkung des *p*-Xylylenbromids auf einige primäre, secundäre, tertiäre Amine und Alkaloide.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

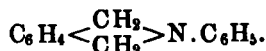
(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Scholtz²⁾ hat bei der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf einige primäre, secundäre, tertiäre Amine und Alkaloide gewisse Gesetzmässigkeiten beobachtet. Es war von Interesse zu sehen, wie sich *p*-Xylylenbromid verhalten würde. Dass die Amine sich in gleicher Weise gegen das *p*-Xylylenbromid, wie gegen die *o*-Verbindung verhalten würden, war von vornherein kaum anzunehmen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1716 [1898] und 32, 239 [1899].

²⁾ Diese Berichte 24, 2402 [1891]; diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707, [1898]; Arch. d. Pharm. 237, Heft 3, 201.

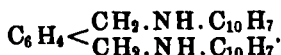
Scholtz erhielt mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen, wofern die Letzteren keinen *o*-ständigen Substituenten besitzen, ringförmige Verbindungen vom Typus des Dihydroisindols oder Xylylenimins. So gab Anilin mit *o*-Xylylenbromid *N*-Phenyldihydroisindol:



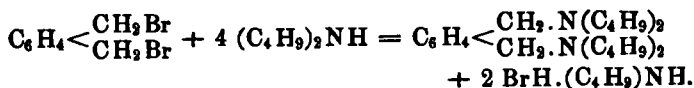
Derartige Körper durch Einwirkung von *p*-Xylylenbromid auf primäre Amine erhalten zu können, war wenig wahrscheinlich, da in der *p*-Reihe eine Ringbildung noch nicht beobachtet worden ist.

Leider verliefen Versuche, *p*-Xylylenbromid auf Anilin wirken zu lassen, insoweit ergebnisslos, als syrupartige Verbindungen, deren Reinigung sich nicht bewerkstelligen liess, erhalten wurden.

Primäre aromatische Amine, die einen *o*-ständigen Substituenten enthalten, geben auch mit *p*-Xylylenbromid Derivate des Xylylendiamins. So zum Beispiel gab α -Naphtylamin die Verbindung:



Secundäre aliphatische Amine verhielten sich gegen *p*-Xylylenbromid anders als gegen *o*-Xylylenbromid, indem sie nicht, wie Scholtz bei diesen Basen beobachtete, Ammoniumbromide lieferten, sondern sogleich in *p*-Xylylendiamine übergingen. So wirkt Diisobutylamin nach der Gleichung:



Tertiäre Amine verhalten sich gegen *p*-Xylylenbromid in gleicher Weise wie gegen *o*-Xylylenbromid; sie liefern die Ammoniumbromide unter direkter Vereinigung von zwei Molekülen desamins mit einem Molekül des *p*-Xylylenbromids.

Die Versuche mit Alkaloiden und *p*-Xylylenbromid verliefen in folgender Weise: Strychnin gab dabei ein *p*-Xylylendiammoniumbromid, während Morphin und Chinin ein schwer trennbares Gemenge von Monoammonium- und Diammonium-Verbindung lieferten.

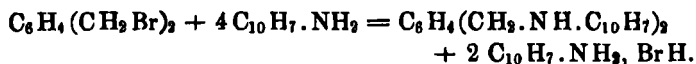
Experimenteller Theil.

Primäre Amine.

I. *p*-Xylylenbromid und α -Naphtylamin.

5 g *p*-Xylylenbromid, 12 g α -Naphtylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stdn. in der Kälte stehen gelassen. Im Gegensatz zu *o*-Xylylenbromid verläuft die Reaction hier-

bei ohne Wärmeentwicklung. Nach einiger Zeit hat sich eine beträchtliche Menge von bromwasserstoffsauem Naphtylamin abgeschieden. Man saugt nun von dem Niederschlage ab und erhält beim Verdunsten des Filtrats eine bläuliche Krystallmasse, welche von beigemischtem, unverändertem Naphtylamin und bromwasserstoffsauem Naphtylamin leicht durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure befreit werden kann. Die Reaction verläuft folgender Weise:



Dieses *p*-Xylylendi- α -Naphtylamin ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löslich in Benzol, aus welchem es durch Alkohol als ein weisses Krystallpulver in reinem Zustande erhalten wird. Es schmilzt bei 165°.

0.1600 g Subst.: 0.5070 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.2634 g Subst.: 16 ccm N (16°, 770.8 mm).

Ber. C 86.59, H 6.18, N 7.2.

Gef. » 86.41, » 6.38, » 7.1.

Secundäre Amine.

II. *p*-Xylylenbromid und Diisobutylamin.

5 g Xylylenbromid und 10 g Diisobutylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stdn. stehen gelassen. Wie beim α -Naphtylamin verläuft auch hier die Reaction ohne Wärmeentwicklung. Ebenso verhielt es sich auch in allen anderen Fällen bei der Einwirkung von *p*-Xylylenbromid auf Amine. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit, und beim Verdunsten derselben hinterbleibt eine Krystallmasse, welche aus dem bromwasserstoffsaueren Salz des Diisobutylamins und dem des neuen Körpers bestand. Um dieselben von einander zu trennen, schüttelte ich die ganze Masse mit verdünnter Salzsäure aus.

Der neu gebildete Körper geht dabei in Lösung. Seine Salzsäurelösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freigewordene Diisobutylamin mit Wasserdampf überdestillirt. In dem Destillationskolben hinterbleibt eine ölige Masse, welche beim Erkalten fest wird und ans Alkohol in grossen, schönen, durchsichtigen Prismen krystallisirt.

Das *p*-Xylylendiisobutylamin schmilzt bei 65°, löst sich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

0.1647 g Subst.: 0.4842 g CO₂, 0.1802 g H₂O. — 0.2589 g Subst.: 17.4 ccm N (10°, 738 mm).

Ber. C 80.00, H 12.22, N 7.77.

Gef. » 80.17, » 12.15, » 7.82.

Salze des *p*-Xylylendidiisobutylamins.Platindoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_4H_9)_2]_2$, 2 HCl, PtCl₄.

Dieses Doppelsalz wurde erhalten, indem man die Salzsäurelösung der Base tropfenweise mit 10-proc. Platinchloridlösung versetzte. Erst beim Eindampfen des Gemisches bis zur Hälfte des Volumens schieden sich grosse, rothe Prismen des Salzes aus. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, aus welchem es durch bereits einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein gewonnen werden kann. Es löst sich sehr wenig in Alkohol und schmilzt bei 220°.

0.3300 g Sbst.: 0.0832 g Pt.

Ber. Pt 25.3. Gef. Pt 25.21.

Golddoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_4H_9)_2]_2$, 2 HCl, 2 AuCl₃.

Wird die Salzsäurelösung der Base mit 10-proc. Goldchloridlösung versetzt, so scheidet sich sogleich ein flockiger, gelber Niederschlag aus. Derselbe ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Ein einmaliges Umkrystallisiren genügt, um aus diesen Lösungen das Salz in reinem Zustande und in feinen, gelben Nadeln zu erhalten. Es schmilzt bei 205°.

0.256 g Sbst.: 0.0966 g Au.

Ber. Au 37.87. Gef. Au 37.7.

Pikrat, $C_6H_4[CH_2N(C_4H_9)_2]_2 \cdot 2 C_6H_5(NO_2)_3 OH$.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, so bilden sich zunächst keine Krystalle. Erst beim Reiben der Lösung mit einem Glasstab an den Rändern des Gefässes scheiden sich feine gelbe Nadeln des Pikrats ab. Dieselben werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol, worin sie sich leicht auflösen, umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 171°.

0.1556 g Sbst : 0.2993 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

Ber. C 52.6, H 6.08.

Gef. » 52.45, » 6.14.

III. *p*-Xylylenbromid und Diphenylamin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 13 g Diphenylamin wurden in alkoholischer Lösung mit einander gemischt. In der Kälte erfolgte selbst bei mehrstündigem Stehen überhaupt keine Einwirkung. Erst bei mehrstündigem Kochen der Lösung trat Reaction ein. Die Lösung wurde grün, und beim Erkalten derselben erfolgte eine reichliche Ausscheidung von bromwasserstoffsäurem Diphenylamin. Das Filtrat wurde eingedampft und der krystallinische Rückstand zur Entfernung überschüssigen Diphenylamins mit verdünnter Salzsäure durchschüttelt. Die neue Verbindung ist *p*-Xylylen-di-diphenylamin,

$C_6H_4[CH_2.N(C_6H_5)_2]$. In Alkohol ist dasselbe sehr schwer löslich, in Aceton etwas leichter, in Eisessig sehr leicht löslich. Aus Letzterem umkrystallisirt, bildet es kleine hellgrüne Nadeln, die bei 186^0 schmelzen.

0.1226 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0685 g H_2O .

Ber. C 87.20, H 6.4.

Gef. » 87.12, » 6.7.

IV. *p*-Xylylenbromid und Piperidin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 7 g Piperidin werden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit färbt sich die Lösung nach und nach röthlich und scheidet sich eine reichliche Menge von bromwasserstoffsaurem Piperidin aus. Nach dem Abfiltriren desselben und Verdampfen des Chloroforms blieb eine Krystallmasse zurück, welche aus bromwasserstoffsaurem Piperidin und dem neuen Körper bestand. Diese Masse wurde mit Wasser aufgenommen, mit Aetzkali versetzt. Der neue Körper scheidet sich zuerst als Oel ab, das aber in kurzer Zeit fest wurde. Derselbe wurde dann über Glaswolle filtrirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande in Form durchsichtiger Blätter erhalten. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure und schmelzen bei 86^0 .

0.195 g Sbst.: 0.5654 g CO_2 , 0.1773 g H_2O . — 0.2350 g Sbst.: 20.5 ccm N (13^0 , 740 mm).

Ber. C 79.40, H 10.2, N 10.20.

Gef. » 79.07, » 10.2, » 10.05.

Nach dieser Zusammensetzung muss die Base als *p*-Xylylen-di-piperidyl betrachtet werden

Salze des *p*-Xylylen-di-piperidyls.

Platindoppelsalz, $C_6H_4(CH_2.NC_5H_{10})_2 \cdot 2 HCl, PtCl_4$.

Wird die salzsaure Lösung des *p*-Xylylendipiperidyls mit einer 10-procentigen Lösung von Platinchlorid versetzt, so scheidet sich ein hellorangefarbiger und flockiger Niederschlag aus. Derselbe löst sich leicht in heissem Alkohol, aus welchem er in kleinen orangefarbigem Nadeln sich krystallisiren lässt. Das Salz ist wenig löslich in Wasser und verkohlt beim Erhitzen bei einer Temperatur gegen 250^0 .

0.2355 g Sbst.: 0.0667 g Pt.

Ber. Pt 28.48. Gef. Pt 28.23.

Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2.NC_5H_{10})_2 \cdot 2 HCl, 2 AuCl_3$.

Wird die Salzsäurelösung der Base mit 10-procentiger Lösung von Goldchlorid versetzt, so scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, welcher in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Aus

diesen Lösungen krystallisirt das Salz in grossen gelben Nadeln, die bei 215° schmelzen.

0.345 g Sbst.: 0.1425 g Au.

Ber. Au 41.38. Gef. Au 41.3.

Pikrat, $C_6H_4[CH_2.NC_3H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure versetzt, so scheiden sich sofort kleine gelbe Nadeln aus, welche abgesaugt werden. Nach dem Waschen mit Alkohol werden sie aus Alkohol umkrystallisirt und schmelzen bei 221° .

0.1788 g Sbst.: 0.324 g CO_2 , 0.076 g H_2O .

Ber. C 49.3, H 4.65.

Gef. » 49.2, » 4.72.

Tertiäre Amine.

V. *p*-Xylylenbromid und Triäthylamin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 4 g Triäthylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit haben sich grosse weisse Nadeln abgeschieden, welche abgesaugt wurden. Zur Reinigung wurden dieselben in Alkohol gelöst und durch Aether ausgefällt. Ein einmaliges Fälln genügt, um die Substanz vollkommen rein zu erhalten. Der neu entstandene Körper ist *p*-Xylylen-di-triäthylammoniumbromid. Es ist in kaltem Wasser und Chloroform sehr leicht löslich, auch in heissem Alkohol löslich. Es schmilzt bei 230° .

0.1983 g Sbst.: 0.3743 g CO_2 , 0.1487 g H_2O . — 1 g Sbst. (nach Kjeldal): 0.0705 g NH_3 .

Ber. C 51.50, H 8.15, N 6.0.

Gef. » 51.47, » 8.33, » 5.8.

Derivate des *p*-Xylylenditriäthylammoniumbromids,
Perbromid, $C_6H_4[CH_2N(C_2H_5)_3(Br)_2]_2$.

Aus der wässrigen Lösung des *p*-Xylylenditriäthylammoniumbromids fällt Bromwasser einen orangefelben Niederschlag, welcher in heissem Wasser und Alkohol wenig löslich ist und bei 164° schmilzt.

0.1881 g Sbst.: 0.2101 g CO_2 , 0.0442 g H_2O .

Ber. C 30.76, H 4.81.

Gef. » 30.45, » 4.82.

Platindoppelsalz, $C_6H_4[CH_2NCl(C_2H_5)_3]_2, PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylenditriäthylammoniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, der in heissem

Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser krystallisirt das Salz in orangefarbenen Prismen vom Schmp. 238°.

0.278 g Sbst.: 0.0763 g Pt.

Ber Pt 27.31. Gef. Pt 27.42.

Golddoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_2H_5)_3Cl]_2, 2 AuCl_3$.

In derselben Weise wie bei der Bereitung des Platindoppelsalzes beschrieben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dies giebt mit Goldchlorid einen gelben Niederschlag, welcher in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser krystallisirt das Salz in gelben Nadeln vom Schmp. 242°.

0.3100 g Sbst.: 0.1244 g Au.

Ber. Au 40.03. Gef. Au 40.1.

VI. *p*-Xylylenbromid und Tripropylamin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 5½ g Tripropylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Auch nach Verlauf dieser Zeit liess sich keine Krystallausscheidung bemerken. Erst beim Eindampfen der Lösung schieden sich kleine, weisse Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, in Alkohol aufgelöst und durch Aether in kleine Nadeln ausgefällt. Dieselben sind in kaltem Wasser sehr leicht löslich, ebenso leicht in heissem Alkohol und schmelzen bei 223°.

Der neu entstandene Körper ist *p*-Xylylenditripropylammoniumbromid.

0.2374 g Sbst.: 0.4903 g CO₂, 0.1965 g H₂O.

Ber. C 56.7, H 9.09.

Gef. » 56.39, » 9.19.

Derivate des *p*-Xylylenditripropylammoniumbromids,
Perbromid, $C_6H_4[CH_2N(C_3H_7)_3Br]_2$.

Aus der wässrigen Lösung des *p*-Xylylenditripropylammoniumbromids fällt Bromwasser einen orangegelben, flockigen Niederschlag, welcher sich leicht in Alkohol löst, ohne sich zu zersetzen. Aus dieser Lösung scheiden sich orangefarbige, kleine Nadeln vom Schmp. 181—182° aus.

0.2288 g Sbst.: 0.2289 g CO₂, 0.1225 g H₂O.

Ber. C 35.85, H 5.7.

Gef. » 35.98, » 5.49.

Platindoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_3H_7)_3Cl]_2, PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylenditripropylammoniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen orangefarbenen, flockigen

Niederschlag, der in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser scheiden sich orangefarbige Nadeln vom Schmp. 235° aus.

0.25 g Sbst.: 0.061 g Pt.

Ber. Pt 24.56. Gef. 24.48.

Golddoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_3H_7)_3Cl]_2$, 2 AuCl₃.

In derselben Weise, wie bei der Darstellung des Platindoppelsalzes, wurde die Base zunächst in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Goldchlorid kleine, gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich sind und bei 214° schmelzen.

0.3435 g Sbst.: 0.1215 g Au.

Ber. Au 36.88. Gef. Au 36.79.

VII. *p*-Xylylenbromid und Pyridin.

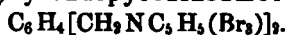
5 g *p*-Xylylenbromid und 3 g Pyridin werden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit bemerkt man kleine, weisse Nadeln, welche abgesaugt und zur Reinigung in Alkohol aufgelöst und durch Aether gefällt werden. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Chloroform dagegen schwer löslich und schmelzen bei 260°. Der so neu entstandene Körper ist *p*-Xylylendipyridiniumbromid.

0.1641 g Sbst.: 0.3075 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1933 g Sbst. 10.8 ccm N (16°, 756 mm).

Ber. C 51.1, H 4.26, N 6.6.

Gef. » 51.1, » 4.43, » 6.48.

Derivate des *p*-Xylylendipyridiniumbromids, Perbromid,



Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen orangefarbenen Niederschlag, welcher sich ohne Zersetzung in Alkohol löst. Aus dieser Lösung scheiden sich feine, orangefarbige Nadeln vom Schmp. 149° ab.

0.2435 g Sbst.: 0.2192 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

Ber. C 29.11, H 2.41.

Gef. » 28.93, » 2.51.

Platindoppelsalz, $C_6H_4(CH_2N(C_5H_5)Cl)_2$, PtCl₄.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylendipyridiniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dieses giebt mit Platinchlorid kleine, orangefarbige Nadeln, welche schwer löslich in Wasser und Alkohol sind und bei 253° schmelzen.

0.2542 g Sbst.: 0.0735 g Pt.

Ber. Pt 29.08. Gef. Pt 29.1.

Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2NC_3H_5Cl)_2$, $2 AuCl_3$.

In derselben Weise wie beim Platindoppelsalz beschrieben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dieses giebt mit Goldchlorid einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher in heissem Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Aus diesen Lösungen krystallisiert das Salz in mikroskopisch kleinen Prismen aus. Dieselben schmelzen bei 246° .

0.33 g Sbst.: 0.1379 g Au.

Ber. Au 41.95. Gef. Au 41.81.

VIII. *p*-Xylylenbromid und Chinolin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 5 g Chinolin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach einiger Zeit schon scheidet sich ein hellvioletter Niederschlag ab. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung hinterblieb eine Krystallmasse, welche noch unverändertes Chinolin enthielt. Zur Entfernung des Letzteren wurde die ganze Masse mit kaltem Alkohol mehrere Male durchgeschüttelt und die neue Verbindung in heissem Wasser aufgelöst, worin dieselbe reichlich löslich ist. Aus dieser Lösung scheiden sich hellviolette, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 306° aus.

Dieselben sind sehr wenig löslich in Alkohol und stellen das Xylylendichinoliniumbromid dar.

0.1584 g Sbst.: 0.3453 g CO_2 , 0.064 g H_2O . — 0.2936 g Sbst.: 13 ccm N (13° , 734 mm)

Ber. C 59.77, H 4.21, N 5.36.

Gef. » 59.50, » 4.48, » 5.15.

Derivate des *p*-Xylylendichinoliniumbromids.

Perbromid, $C_6H_4[CH_2NC_9H_7(Br_3)]_2$.

Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen hellorangefarbenen Niederschlag, welcher sich ohne Zersetzung in Alkohol löst. Aus dieser Lösung scheidet sich das Perbromid in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 206° aus.

0.21 g Sbst.: 0.2841 g CO_2 , 0.052 g H_2O .

Ber. C 37.05, H 2.61.

Gef. » 36.90, » 2.85.

Platindoppelsalz, $C_6H_4(CH_2NC_9H_7Cl)_2$, $PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylendichinoliniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Letzteres giebt mit Platinchlorid einen hellorangefarbenen Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist und bei 257° schmilzt.

0.35 g Sbst.: 0.0878 g Pt.

Ber. Pt 25.3. Gef. Pt 25.1.

Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2NC_3H_7Cl)_2, 2AuCl_3$.

In derselben Weise, wie beim Platindoppelsalz beschrieben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Goldchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, welcher in Wasser sehr wenig, in Alkohol leichter löslich ist. Er schmilzt bei 242° .

0.315 g Sbst.: 0.1184 g Au.

Ber. Au 37.8. Gef. Au 37.6.

IX. *p*-Xylylenbromid und Strychnin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 14 g Strychnin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 2 Stunden lang im Wasserbade gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrt die Reactionsmasse zu einem Krystallkuchen. Dasselbe wurde abgesaugt und die von Chloroform befreite Substanz mit heissem Wasser aufgelöst, worin dieselbe reichlich löslich ist. Beim Erkalten krystallisirt der Körper in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 291° aus. Aus einigen Analysen war zu entnehmen, dass die so erhaltene Verbindung noch ein Gemisch von Mono- und Di-Additionsproducten war. Durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol, worin dieselbe schwer löslich ist, und Fällen mit Aether gewinnt man das reine *p*-Xylylendistrychniniumbromid.

0.234 g Sbst.: 0.449 g CO_2 , 0.1221 g H_2O .

Ber. C 64.37, H 5.57.

Gef. » 64.00, » 5.75.

Derivate des *p*-Xylylendistrychniniumbromids.

Perbromid, $C_6H_4[CH_2C_{21}H_{22}N_2O_2(Br_3)]_2$.

Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen gelben Niederschlag, welcher sich in Alkohol sehr wenig löst.

Aus dieser Lösung erhält man das Perbromid in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 195° .

0.2352 g Sbst.: 0.411 g CO_2 , 0.0366 g H_2O .

Ber. C 47.92, H 4.15.

Gef. » 47.66, » 4.23.

Platindoppelsalz, $C_6H_4(CH_2C_{21}H_{22}N_2O_2Cl)_2, PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylendistrychniniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen hellorangefarbenen Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei $247-249^{\circ}$.

0.4008 g Sbst.: 0.0658 g Pt.

Ber. Pt 16.58. Gef. Pt 16.41.

Golddoppelsalz, $C_8H_4(CH_2C_{21}H_{22}N_2O_2Cl)_2, 2AuCl_3$.

In derselben Weise, wie beim Platindoppelsalz angegeben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt.

Dasselbe giebt mit Goldchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210° .

0.35 g Sbst.: 0.0945 g Au.

Ber. Au 27.14. Gef. Au 27.0.

322. H. Pauly und Hans v. Berg:

Ueberführung von α - β -ungesättigten Ketonen in α -Diketone.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 25. Juni 1901.)

Vor etwa Jahresfrist theilte der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hans Lieck¹⁾ mit, dass man aus Mesityloxyd unschwer das von R. Otte und H. v. Pechmann²⁾ beschriebene Acetylisobutyryl gewinnen kann. Zu diesem Zwecke setzt man das aus dem Dibromid des Mesityloxyds durch alkoholisches Kali entstehende Monobrommesityloxyd mit Kaliumacetat zu dem Acetat eines Oxymesityloxyds um und verseift Letzteres mittels zehnpromcentiger Schwefelsäure, wobei sich an Stelle des Oxymesityloxyds das tautomere α -Diketon bildet.

Analog lässt sich auch das niedrigere Homologe des Mesityloxyds, das von Claisen³⁾ erhaltene Aethylidenacetone, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$,

¹⁾ Diese Berichte 33, 500 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 22, 1221 [1889].

³⁾ Ann. d. Chem. 306, 324 [1899]. Bei der Darstellung des Aethylidenacetons nach Claisen's Vorschrift machten wir einige Beobachtungen, welche gestatten, dasselbe in etwas besserer Ausbeute zu gewinnen und die hier Platz finden mögen. Erstens haben wir gefunden, dass sich das Hydracetylacetone, das Condensationsproduct von Aldehyd und Acetone, aus dem durch Wasserabspaltung das Aethylidenacetone hervorgeht, mit Chlorcalcium verbindet; es ist daher zweckmässig, zum Trocknen der ätherischen Lösungen wasserfreies Natriumsulfat zu verwenden. Zweitens bewirkt man die Abspaltung von Wasser aus dem Hydracetylacetone besser mit entwässelter Oxalsäure an Stelle von Essigsäureanhydrid. Wir verfahren in der Weise, dass wir in das Ketone ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels eineinhalb Mol.-Gew. entwässerte Oxalsäure eintragen und ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzen. Die Oxalsäure löst sich auf, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt, und krystallisirt häufig nach Beendigung der Einwirkung in wasserhaltiger Form wieder aus. Dann wird mit Wasser versetzt, durch Wasserdampf das ungesättigte Ketone abgeblasen und mit Chlorcalcium getrocknet, und von unverändertem Ketone befreit. Die Ausbeute übersteigt gewöhnlich 60 pCt. der Theorie.