

Mittheilungen.

32. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der Aethylamine im Grossen.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLII., vorgetragen vom Verf.)

Seit es mir*) gelungen war, die äthylirten Ammoniake mit Hilfe des Brom- oder Jodäthyls darzustellen, hat man mehrfach versucht, diese Agentien durch andere zu ersetzen. Der Gedanke lag nahe, die Brom- und Jodverbindung durch das Chlorid zu ersetzen und es schien für diesen Ersatz einmal die weit grössere Zugänglichkeit des Chlors zu sprechen, dann aber auch das weit niedrigere Atomgewicht des Chlors und schliesslich die grössere Unlöslichkeit des Chlorammoniums in Alkohol, verglichen mit der des entsprechenden Bromids und Jodids, welche eine leichtere und vollständige Scheidung des Ammoniaks von seinen äthylirten Abkömmlingen versprach. Die ersten Versuche über die Einwirkung des Chloräthyls auf das Ammoniak sind von Hrn. Stas**) angestellt worden. Dieser Chemiker beobachtete, dass eine Lösung von Chloräthyl in mit Ammoniak gesättigtem Aether nach längerer Zeit schöne Krystalle von salzsaurem Aethylamin absetzte. Eingehender ist das Verhalten des Chloräthyls zum Ammoniak etwas später von Hrn. C. E. Groves***) in meinem Laboratorium untersucht worden. Derselbe fand, dass sich bei sechs bis siebenstündigem Erhitzen von Chloräthyl mit dem dreifachen Volum starker alkoholischer Ammoniaklösung auf 100° vorzugsweise chlorwasserstoffsaures Aethylamin neben kleinen Mengen chlorwasserstoffsauren Diäthylamins und Teträthylammoniumchlorids bildet. Es ist mir nicht bekannt geworden, dass diese Versuche seither von Andern wieder aufgenommen worden sind, auch lagen bisher keine Ermittlungen vor, welche die Chemiker hätten voranlassen können, dem Chloräthyl vor dem altbewährten Bromid und Jodid den Vorzug zu geben.

In letzter Zeit war ich genöthigt, zur Fortsetzung meiner Arbeit über das Aethylsenföl eine grössere Menge von Aethylamin zu bereiten. Ein eigenthümliches Zusammentreffen von Umständen hat mich veranlasst, die Darstellung der Aethylbasen durch die Einwirkung des Chloräthyls auf Ammoniak von Neuem zu versuchen.

Die interessanten Beobachtungen des Hrn. O. Liebreich über die physiologischen Wirkungen des Chlorhydrats haben schnell zu einer schwunghaften industriellen Gewinnung dieses merkwürdigen Körpers geführt. Mehrfach ist ja auch dasselbe bereits Gegenstand der Besprechung im Schoosse der Gesellschaft gewesen, und es sind

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXII. S. 159.

**) Stas, Kekulé's Lehrbuch. Bd. I., S. 455.

***) Groves, Chem. Soc. Qu. J. XIII., S. 341.

zumal die Mittheilungen der HH. Martius und Mendelssohn-Bartholdy*), sowie der HH. Müller und Paul**) noch frisch in unserer Erinnerung. Diese betreffen indessen nur die Eigenschaften und die Darstellung des Chlorals. Die gleichzeitig in dieser Fabrikation auftretenden Nebenproducte sind bis jetzt kaum beachtet worden. Ich wurde zuerst von Hrn. Gustav Krämer, der sich ebenfalls eingehend mit der Gewinnung des Chlorals beschäftigt hat, darauf aufmerksam gemacht, dass sich bei der Darstellung dieses Körpers eine ganz erhebliche Quantität von Nebenproducten bildet, welche stets grössere Mengen von Chloräthyl enthalten. Von diesen Nebenproducten und zumal von dem flüchtigeren Antheile derselben, waren während der letzten kalten Tage in der Fabrik des Hrn. E. Schering viele Kilogramme condensirt worden. Durch die Güte der HH. E. Schering und Krämer stand mir eine reichliche Menge dieses interessanten Productes zur Verfügung. Wie ich es erhielt, stellt die Substanz eine farblose, durchsichtige, in Wasser unlösliche und untersinkende Flüssigkeit dar, von so niedrigem Siedepunkte, dass sie schon bei der Berührung mit der Hand ins Kochen kommt. Die reichlich entwickelten Dämpfe sind entzündlich und brennen mit russender grünumrandeter Flamme. Mit eingesenktem Thermometer destillirt, beginnt die Flüssigkeit bei 17—18° zu sieden. Der Siedepunkt steigt langsam auf 30—32°, wo er einige Augenblicke constant wird, dann rasch bis auf 50°, bei welcher Temperatur fast alles übergegangen ist. Setzt man die Destillation noch weiter fort, so ist bei der Temperatur des siedenden Wassers nichts anderes als eine kleine Menge krySTALLISIRTER Substanz, ohne Zweifel Chlorkohlenstoff, zurückgeblieben.

Ich war begierig zu erfahren, in wie weit sich dieses Product für die Darstellung der Aethylbasen würde verwerthen lassen. Gleich die ersten Versuche, bei denen ich von Hrn. Fr. Hobrecker mit gewohntem Eifer und Geschick unterstützt worden bin, haben so erfreuliche Resultate ergeben, dass ich nicht umhin kann, die Chemische Gesellschaft schon in der heutigen Sitzung auf diese fast unerschöpfliche Quelle von Material für die Darstellung der äthylirten Ammoniakverbindungen aufmerksam zu machen, obwohl verschiedene Versuche, welche durch die erwähnte Beobachtung angeregt wurden, noch nicht zum Abschluss gekommen sind.

Zur Erzeugung der Aethylbasen behandelt man die bei der Fabrikation des Chlorals entweichenden, durch geeignete Abkühlung condensirten Nebenproducte mit einer starken Lösung von Ammoniak in Alkohol, in geschlossenen Gefässen bei 100°. Ich habe die Digestion Anfangs in emaillirten Eisengefässen vorgenommen, mich aber später,

*) Martius und Mendelssohn-Bartholdy, Berichte 1869, S. 353.

**) Müller und Paul, Berichte 1869, S. 451.

nachdem ich gefunden hatte, dass das Eisen unter den gedachten Umständen kaum angegriffen wird, eines grossen nicht emaillirten schmiedeeisernen Digestors bedient, dessen Deckplatte aufgeschraubt war, so dass die Flüssigkeiten durch eine kleine leicht verschraubbare Oeffnung eingebracht wurden. Dieselbe Oeffnung diente alsdann auch zur Entleerung der Digestionsproducte. Wässriges Ammoniak wirkt gleichfalls, nur langsamer; auch werden die eisernen Gefässe stark angegriffen. Bei Anwendung wässriger Ammoniak-Lösung lässt sich stets die Bildung einer kleinen Menge Alkohols constatiren. Wahrscheinlich wird indessen auch bei Anwendung alkoholischer Lösungen etwas Alkohol und vielleicht sogar Aether aus dem Chloräthyl erzeugt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gemenge von Chloriden sowohl von wässriger als auch von alkoholischer Ammoniaklösung nur äusserst langsam angegriffen.

Nach mehreren Präliminarversuchen zeigte es sich, dass die mir zur Verfügung stehende Mischung von Chloriden bei der Digestion mit dem dreifachen Volum Alkohol von 95 p. C., der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, befriedigende Ergebnisse lieferte. Der Digestor, dessen ich mich bediente, hat eine Capacität von 5 Litern; er wurde mit 500 Cub. Cent. des Chlorids und der entsprechenden Menge alkoholischen Ammoniaks beschickt. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade war die Reaction vollendet. Das noch immer stark ammoniakalische nur wenig gefärbte Reactions-Product wurde zunächst durch ein Filter von dem reichlich gebildeten Salmiak geschieden und alsdann im Wasserbade destillirt. Aus den ersten Antheilen des alkoholischen Destillates zeigte sich auf Wasserzusatz eine nicht unbeträchtliche Menge einer schweren öligen Flüssigkeit, wahrscheinlich die höher chlorirten Chloräthyle enthaltend, von der ich für heute nur bemerken will, dass sie, wie sich aus dem Siedepunkt alsbald ergab, kein Chloräthyl mehr enthält. Die späteren Antheile der Destillation sind schwaches alkoholisches Ammoniak, welches, um für eine zweite Operation verwendbar zu sein, nur wieder gesättigt zu werden braucht. Sobald die Destillation im Wasserbade erlahmt, wird die Flüssigkeit in einer offenen Schale zunächst auf dem Wasserbade und endlich bei höherer Temperatur erwärmt, bis die letzten Spuren Alkohol ausgetrieben sind. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer faserigen Krystallmasse der Chloride der äthylisirten Ammoniake, denen nur ausserordentlich wenig Salmiak beigemischt ist.

Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zerlegen sich die Chlorhydrate der Aminbasen und ein Gemenge von Aethyl- Diäthyl- und Triäthylamin steigt auf die Oberfläche der wässrigen Salzlösung, während eine kleine Menge Ammoniak entweicht. Die freien äthylirten Ammoniake brauchen nur noch mittelst eines Scheidetrichters abgehoben und eine Nacht über starres Natriumhydrat gestellt zu werden,

damit sie alles Wasser verlieren. Bei der Destillation erweist sich die farblos durchsichtige Flüssigkeit als ein Gemenge von Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin in etwa gleichen Theilen; die Flüssigkeit fängt an bei etwa 20° zu siedend; der Siedepunkt steigt dann allmählich auf 108°, allein schon bei 95° ist fast die ganze Menge der Flüssigkeit übergegangen.

In den Versuchen, deren Ergebnisse ich der Gesellschaft vorzulegen die Ehre habe, wurden 5 Liter des bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenproduct auftretenden Oeles in Arbeit genommen. Die Operation war mit fünf oder sechs Digestionen vollendet und es wurden etwa 1½ Liter wasserfreier Basen erhalten.

Leider hatte ich bei diesen Versuchen von Neuem Gelegenheit, die schon früher gemachte Erfahrung*) zu bestätigen, dass es hoffnungslos ist, die drei Aethylbasen durch Destillation von einander zu scheiden. Diese Erscheinung ist gewiss befremdlich, wenn man bedenkt, dass zwischen den Siedepunkten sowohl des Aethyl- und Diäthylamins, als auch des Diäthyl- und Triäthylamins ein Temperaturintervall von nahezu 40° liegt. Man muss also, um die einzelnen Basen zu scheiden, zu der früher**) von mir beschriebenen Trennungsmethode mit Oxalsäure-Aether zurückgehen. Möglich indessen, dass das reichliche Material, welches jetzt zur Verfügung steht, einfachere Trennungsmethoden aufzufinden gestattet wird.

Die hier mitgetheilten Ergebnisse haben mich veranlasst, auch das Verhalten anderer Alkoholchloride und zumal des Chlormethyls zum Ammoniak einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen. In einer der nächsten Sitzungen hoffe ich, der Gesellschaft über den Erfolg dieser Versuche berichten zu können.

33. Victor Meyer: Synthese aromatischer Säuren.

(Vorgetragen vom Verf.)

Erlenmeyer und Gütschow***) haben gezeigt, dass das armenisaure Natron beim Erhitzen für sich ganz glatt in Wasserstoff und oxalsaures Natron übergeht und es können daher in dem Momente, in welchem das Salz sich zersetzt, die Gruppen H und (COONa) im freien Zustande angenommen werden. Diese Reaction bietet somit Gelegenheit, gleichzeitig Wasserstoff und Carboxyl — so zu sagen — in statu nascendi anzuwenden und veranlasste mich zu dem Versuche,

*) Hofmann, Loc. cit. sup.

**) Hofmann, R. Soc. Proc. XI. S. 66.

***) Erlenmeyer, Organ. Chemie, H. Lieferung, S. 239.