

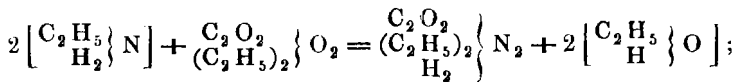
220. A. W. Hofmann: Ueber die Trennung der Aethylbasen
mittelst Oxalsäureäther.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXIII. Eingegangen am 1. Aug.)

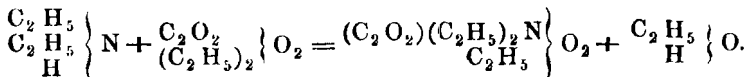
Im Anfang diese Jahres habe ich*) der Gesellschaft Mittheilung gemacht über die Darstellung der Aethylbasen aus den bei der Fabrication des Chlorals gewonnenen Nebenproducten. Ich war bei diesen Untersuchungen, bei denen mir Kilogramme der Aethylbasen zu Gebote standen, wiederum zu der Ueberzeugung gelangt, dass man eine Trennung der verschiedenen Amine durch Destillation zu bewerkstelligen nicht hoffen darf. Es wurden zahlreiche Versuche gemacht, eine neue einfache expeditiv Methode der Trennung aufzufinden; diese Versuche sind ohne Erfolg geblieben und ich habe mich schliesslich genöthigt gesehen, auf das schon vor mehreren Jahren*) von mir beschriebene Scheidungsverfahren mittelst Oxalsäureäthyläthers zurückzukommen.

Bei Ausführung dieser Operation hatte ich Gelegenheit, die früher beschriebenen Erscheinungen von Neuem, und weil im grossen Maassstabe gearbeitet wurde, mit erhöhter Sicherheit zu beobachten. Die bei dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen glaube ich um so mehr mittheilen zu müssen, als gegen die Trennung der Aethylbasen mittelst Oxaläthers von Seiten eines ausgezeichneten Experimentators Einwände erhoben worden sind, deren Gewicht untersucht zu werden verdient.

Die Trennungsmethode besteht bekanntlich in der Behandlung des wasserfreien Gemisches der drei Amine mit wasserfreiem Oxaläther. Das Aethylamin geht in das schönkrystallisirende in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Diäthylloxamid über



Aus dem Diäthylamin entsteht diäthylloxaminsaurer Aethyläther, eine in Wasser unlösliche bei 250 – 254° siedende Flüssigkeit,



Das Triäthylamin wird bei der Behandlung mit Oxalsäureäther nicht verändert.

Nachdem man den Alkohol und das Triäthylamin abdestillirt hat, wird der Rückstand von Diäthylloxamid und Diäthylloxaminsäureäther

*) Hofmann, diese Berichte Jahrg. III. 109.

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

auf 0° abgekühlt und durch Filtration geschieden. Durch Behandlung mit Natriumhydrat erhält man schliesslich aus dem starren Diäthyl-oxamid Aethylamin, aus dem flüssigen Diäthyl-oxaminsäureäther Diäthylamin.

Dies ist die Methode, wie ich sie ursprünglich beschrieben habe, und nach diesem Verfahren wurde denn auch bei den in letzter Zeit mit grossen Mengen Substanz angestellten Versuchen gearbeitet. Die Trennung gelang jedesmal. Mit grosser Leichtigkeit wurde Diäthyl-oxamid und Diäthyl-oxaminsäureäther im Zustande der Reinheit erhalten, und wenn sich jetzt eine Schwierigkeit zeigte, die ich früher nicht beobachtet hatte, so war es die, dass sich der letzte Antheil von Diäthylamin nur langsam in Diäthyl-oxaminsäureäther verwandelt, dem im Wasserbade überdestillirenden Triäthylamin also leicht eine kleine Menge Diäthylamin beigemischt bleibt.

Gegen die Methode der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxal-säureäther sind, wie bereits bemerkt ist, Einwände erhoben worden. Bei Versuchen, diese Trennung zu bewerkstelligen, hat Hr. Heintz*) keine Schwierigkeit gefunden, das Aethylamin in der Form von Diäthyl-oxamid und das Triäthylamin rein zu erhalten, dagegen wollte es ihm nicht gelingen, des Diäthyl-oxaminsäureäthers habhaft zu werden, statt dessen er stets Diäthyl-oxaminsäure fand. Der Grund dieser Abweichung ist einfach der, dass Hr. Heintz nicht nach dem oben beschriebenen Verfahren, sondern nach einer Modification desselben gearbeitet hat, die ich ebenfalls zum Oefteren angewendet habe, und welche unter gewissen Umständen und für gewisse Zwecke sehr empfehlenswerth ist, unter Umständen aber auch, wie dies die Versuche des Hrn. Heintz sehr klar darthun, den Erfolg der Scheidung beeinträchtigen kann. Statt die Trennung des Diäthyl-oxamids von dem Diäthyl-oxaminsäureäther durch Abkühlen und Filtriren zu bewerkstelligen, kann man auch das Gemenge der beiden Substanzen sofort mit siedendem Wasser behandeln, wobei sich das Diäthyl-oxamid auflöst und der Diäthyl-oxaminsäureäther als ölige Schicht auf der heissen Flüssigkeit ansammelt, welche im Scheidetrichter abgehoben werden kann.***) Der Vortheil dieser Modification ist der, dass bei der grossen Löslichkeit des Diäthyl-oxamids in heissem Wasser, der Diäthyl-oxaminsäureäther alsbald sehr rein erhalten wird, der Nachtheil, dass der diäthylirte Oxaminsäureäther sich beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Säure zersetzt, man also, zumal wenn das Kochen lange fortgesetzt wird, einen nicht unerheblichen Verlust erleiden würde, wollte man diese Löslichkeit unberücksichtigt lassen. Es ist das Verdienst des Hrn. Heintz, auf diese leichte Zer-

*) Heintz, Ann. Chem. Pharm. CVII, 48.

**) Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI, 526 Note.

setzbarkeit des Aethers durch siedendes Wasser zuerst aufmerksam gemacht zu haben, denn in diesem Sinne sind offenbar seine Versuche zu interpretiren. Wenn ihm bei seinen Operationen der Diäthyloxaminsäureäther entgangen ist, so rührt dies nicht davon her, dass sich der Aether nicht gebildet hatte, sondern daher, dass der gebildete Aether durch das Kochen mit Wasser wieder zersetzt wurde. Man braucht in der That nur einen Blick auf die oben für die Bildung des Oxaminsäureäthers gegebene Gleichung zu werfen, um alsbald zu sehen, dass bei Anwendung von wasserfreiem Diäthylamin und wasserfreiem Oxaläther die Bildung der Diäthyloxaminsäure gar nicht möglich ist.

Schliesslich noch ein Wort über die einfache Form, welche die Ausführung der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalsäureäthers in zahlreichen Versuchen im Grossen angenommen hat.

Die Einführung der über Chlorcalcium getrockneten reinen Oxalsäureäthers in das Gemenge der mittelst Kaliumhydrat scharf entwässerten Aethylbasen geschieht durch einen Hahntrichter. Selbst wenn man sehr langsam eintropfen lässt, erwärmt sich das Gemenge sehr stark, und man würde viel Base verlieren, wenn nicht das Glasgefäss, in welchem die Mischung erfolgt, mit einem guten Rückflusskühler verbunden wäre. Was die Menge des Oxaläthers anlangt, so muss man kein Bedenken tragen, einen tüchtigen Ueberschuss anzuwenden. 10 Gewichtstheile Aethylamin brauchen zur Diäthyloxamidbildung 162 Th. Oxaläther, 100 Th. Diäthylamin zur Umwandlung in Diäthyloxaminsäureäther 200 Th. Oxaläther. Man wird daher, da die Mischung stets eine nicht unbedeutende Menge Triäthylamin enthält, in der Regel vollkommen ausreichen, wenn man auf 100 Theile des Gemenges 150 Theile Oxaläther anwendet.

Die heiss gewordene Mischung, welche beim Erkalten zu einer weichen Krystallmasse erstarren würde, wird noch warm in einen emaillirten Autoclaven gebracht und dieser mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Ist auf diese Weise die Reaction vollendet, so lässt man erkalten, öffnet die Schlusschraube des Autoclaven, verbindet denselben mit einem guten Kühlapparat und destillirt im Kochsalzbade, bis Alkohol und Triäthylamin nicht länger übergehen. Das Destillat mit Salzsäure versetzt und auf dem Sandbade eingedampft, bis sich aus der geschmolzenen Masse kein brennbares Gas (Alkoholdampf) mehr entwickelt, liefert eine faserige, nicht zerfliessliche Krystallmasse von chlorwasserstoffsauerm Triäthylamin.

Der nach dem Abdestilliren des Triäthylamins in der Retorte bleibende Rückstand, welcher beim Erkalten eine halb starre, halb flüssige Masse bildet, wird nun in eine Kältemischung gestellt und alsdann auf ein Leinwandfilter geworfen und nach dem Abtropfen gepresst.

Der gepresste Krystallkuchen liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser reines Diäthyloxamid, welches als solches aufbewahrt wird, um jeder Zeit durch Destillation mit Kaliumhydrat schnell reines Aethylamin zu liefern.

Die von dem Diäthyloxamid abgepresste Flüssigkeit besteht fast ganz aus diäthyloxaminsaurem Aethyläther, welchem noch kleine Mengen von Alkohol, Triäthylamin, ferner Spuren von Diäthyloxamid und schliesslich überschüssiger Oxalsäureäther beigemengt sein können. Man rectificirt diese Flüssigkeit; die erste Fraction enthält Alkohol, Triäthylamin und kleine Mengen von Diäthyloxamid, die letzte Fraction Oxalsäureäther. Eine mittlere zwischen 250⁰ und 254⁰ siedende Fraction besteht aus reinem Diäthyloxaminsäureäther, welcher als Rohmaterial für die Darstellung von reinem Diäthylamin aufbewahrt wird. Bei den eben besprochenen Versuchen wurden mehrere Kilogramme reinen Dyaethyloxaminsäureäthers gewonnen.

Die Nebenproducte welche bei der Operation abfallen, dürfen nicht unverwerthet bleiben. Die bei dem Umkrystallisiren des Diäthyloxamids bleibende Mutterlauge liefert bei der Destillation mit Kalilauge ein Gemenge von Aethylamin und Diäthylamin, welches ganz passend für Vorlesungszwecke verwendbar ist. Die bei der Darstellung des diäthyloxaminsauren Aethers besonders aufgesammelte erste und letzte Fraction wird am Besten für eine neue Darstellung im Grossen aufgehoben.

Noch sei bemerkt, dass ich früher angegeben habe, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das als Nebenproduct bei der Fabrication des Chlorals auftretende rohe Chloräthyl bildeten sich die drei Aethylbasen in nahezu gleicher Menge. Jetzt, nachdem die Trennung mehrfach bewerkstelligt worden ist, zeigt es sich, dass das Diäthylamin stets wesentlich vorwaltet.

Ich kann nicht schliessen, ohne dankend der vortrefflichen Hülfe zu gedenken, welche mir Hr. F. Hobrecker, wie früher bei der Darstellung, so jetzt bei der Trennung der Aethylbasen geleistet hat.

221. Joh. Riess: Ueber das Isobutylbenzol und Isobutylanisol.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, LXIV.)

(Eingegangen am 2. August.)

1) Das Isobutylbenzol, von der Constitutionsformel

