

199. A. W. Hofmann: Darstellung der Aethylenbasen im Grossen.

(Aus dem Berl. Univ. Laboratorium LXXXIII; vorgef. vom Verf.)

Vor etwa zehn Jahren habe ich mich des Näheren mit den merkwürdigen Körpern beschäftigt, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorid und Bromid des Aethylens entstehen. Dieser Körper sind so viele und ihre Abkömmlinge verzweigen sich nach so verschiedenen Richtungen, dass es mir trotz mehrfacher Anläufe nicht hat gelingen wollen, diese Untersuchung zu einem endlichen Abschluss zu bringen. Ein Haupthinderniss, welches sich der Ausführung dieser Arbeit in den Weg stellte, war die Schwierigkeit das nöthige Material zu beschaffen. In Folge der Mannichfaltigkeit der Reaction erhält man in der That, selbst wenn man in erheblichem Maassstabe arbeitet, von den einzelnen Verbindungen nur eine verhältnissmässig geringe Ausbeute.

In letzter Zeit bin ich durch andere Arbeiten veranlasst worden, wieder auf die Aethylenbasen zurück zu kommen; ich musste zumal den Wunsch hegen, die merkwürdigen Umbildungen, welche die Monamine unter dem Einflusse einerseits des Chloroforms, andererseits des Schwefelkohlenstoffs erfahren, auch in der Reihe der Diamine hervorzurufen. Ueber die in diesen Reactionen entstehenden Körper, das Isocyanäthylen und des Aethylsenföl, werde ich der Gesellschaft später Mittheilung machen. Heute sei es mir nur gestattet, einer Quelle zu gedenken, aus der ich die Aethylenbasen und zumal das Aethylendiamin in grosser Menge gewonnen habe.

Schon vor einem Jahre habe ich Gelegenheit gehabt auf eine Verwerthung hinzuweisen, welche die Nebenproducte der immer schwunghafter betriebenen Chloralfabrikation gestatten. Während des Winters 1869/70 hatten sich in der Fabrik des Hrn. Schering grosse Quantitäten eines reichliche Mengen von Chloräthyl enthaltenden Nebenproductes angesammelt, welches sich alsbald, wie ich der Gesellschaft bereits mitgetheilt habe,*) als ein treffliches Material für die Darstellung der Aethylamine zu erkennen gab. Seit jener Zeit sind die höher siedenden Fractionen jenes Nebenproductes von Hrn. Krämer**) einer näheren Untersuchung unterworfen worden, welche gezeigt hat, dass erhebliche Quantitäten von Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid in denselben enthalten sind: Da nun, wie gleichfalls von Hrn. Krämer***) beobachtet wurde, das Aethylidenchlorid nur erst bei ziemlich hoher Temperatur (160°) vom Ammoniak unter Bildung von Collidin angegriffen wird, so lag der Gedanke nahe, dass sich das Gemenge der höher siedenden Chloride

*) Hofmann, Berichte III., 109.

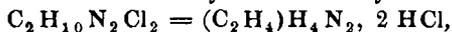
**) Krämer, Berichte III., 258.

***) Krämer, Berichte III., 262.

in ähnlicher Weise für die Darstellung der Aethylenbasen eignen möge, wie sich die niedriger siedenden Fractionen als eine unerschöpfliche Quelle der Aethylbasen erwiesen hatten.

Eine glückliche Vereinigung von Umständen hat mich in den Stand gesetzt, diese Vermuthung im Versuche zu prüfen. Hr. Schering, stets bereit, die Hilfsquellen seiner grossartigen Industrie der Förderung der Wissenschaft zu Gute kommen zu lassen, hat mir mit dankenswerther Liberalität eine grosse Menge der hoch siedenden Nebenproducte der Chloralfabrikation zur Verfügung gestellt, welche Hr. L. Schäffer, der chemische Dirigent dieser Abtheilung der Schering'schen Fabrik, die Güte gehabt hat nochmals destilliren zu lassen, so dass mir etwa 30 Kilo einer zwischen 70 und 100° siedenden Flüssigkeit zu Gebote stand. Da mir für die weitere Bearbeitung dieses Materials die geeigneteren Apparate fehlten, so haben mir die HH. Martius und Mendelssohn-Bartholdy freundlichst erlaubt, die nöthigen Digestionen in ihren schönen Werkstätten zu Rummelsburg auszuführen, wo ich mich zumal eines prachtvollen emaillirten Autoclaven von Gusseisen, der mehrere Hundert Kilo Flüssigkeit fasste, bedienen konnte. Die Leitung der Operation hat Hr. Georg Krell mit eben so grossem Eifer als vollendeter Sachkenntniss übernehmen wollen.

Versuche im Kleinen hatten dargethan, dass die besten Resultate erzielt wurden, als man das Gemisch der Chloride mit einem Ueberschusse alkoholischen Ammoniak's auf 100—120° erhitzte. Dasselbe Verhältniss wurde auch im Grossen eingehalten. Das Ergebniss war über alle Erwartung befriedigend. Die nach acht- bis zehnstündigen Erhitzen auf etwa 110° erhaltene braune Flüssigkeit wurde zunächst von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und alsdann durch Destillation von dem Alkohol und den nicht angegriffenen Chloriden befreit. Aus dem zurückbleibenden Syrup schossen alsbald kleine Nadeln an, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind, gereinigt wurden. Diese Krystalle sind das Chlorhydrat des Aethylendiamins



dessen Reinheit durch die Analyse festgestellt wurde. Durch directe Krystallisation wurden etwa 1½ Kilogramm dieses schönen Salzes gewonnen, welches in prächtigen silberglänzenden, 10—15 Centimeter langen Nadeln anschießt. Die Länge der Krystalle ist in der That eigentlich nur von der Grösse des Krystallirgefässes abhängig. Wenn sich keine Krystalle mehr absetzen, so wird die braune Mutterlange mit Natriumhydrat destillirt; die ersten Destillate liefern wieder mit Salzsäure Krystalle des bereits genannten Salzes. Die späteren Fractionen enthalten die höheren Aethylenbasen, Diamine und Triamine. Mittelst des bereits gewonnenen Materials hoffe ich

nun die lange unvollendet gebliebene Arbeit rasch zum Schlusse führen zu können.

Noch erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich sämtlichen Herren, die mich bei diesen Versuchen in so freundlicher Weise haben unterstützen wollen, meinen verbindlichen Dank ausdrücke.

200. O. Wallach: Vorläufige Mittheilung.

(Vorgetr. vom Verf.)

Genöthigt, meine Arbeiten auf einige Zeit zu unterbrechen, sehe ich mich zu einer vorläufigen Mittheilung über eine angefangene Untersuchung veranlasst.

Schon vor einigen Jahren hat H. Schiff durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilin interessante Basen (Aethyliden- und Diäthylidendiphenyl-diamin) erhalten und darauf aufmerksam gemacht, dass diese Reaction auf Anilin ein charakteristisches Merkmal für die Aldehyde ist.

Es schien mir nun von Interesse zu sein, das Verhalten des Chlorals — des Aldehyds der Trichloressigsäure — in dieser Hinsicht zu untersuchen. Es liegen über die Einwirkung von Chloral auf Anilin schon Angaben vor,¹⁾ die ich indess nicht bestätigen kann. Chloral wirkt mit grosser Heftigkeit auf Anilin ein und nach dem Erkalten erstarrt das Product zu einer weissen krystallinischen Masse, aus deren alkoholischer Lösung schön ausgebildete Krystalle anschliessen.

Der entstandene Körper zeigt basische Eigenschaften; in Säuren ist er leicht löslich, scheint sich jedoch dabei theilweise zu zersetzen; in Alkalien ist er unlöslich, beim Kochen mit denselben zersetzt er sich, indem gleichzeitig ein Geruch nach Cyanphenyl wahrnehmbar wird. Eine schnelle Zersetzung der Base tritt beim Erwärmen ein. Auf Zusatz von Platinchlorid zu ihrer salzsauren Lösung fällt ein Platinsalz in schönen, grossen und glänzenden Blättern aus.

Dem Anilin ganz entsprechend verhält sich das Toluidin: es löst sich unter starker Erhitzung in Chloral auf und das Product der Einwirkung kann gleichfalls in schönen Krystallen erhalten werden. Ueber die Constitution dieser Körper kann ich mir noch keine sicheren Angaben erlauben.

Durch andere Versuche darauf hingeführt, dass das salzsaure Anilin bei vielen Umsetzungen, namentlich, wo es, wie bei der Schiff'schen Reaction, Wasserentziehung gilt, sich viel reactionsfähig zeigt,

¹⁾ Maumene, diese Ber. III. 246.