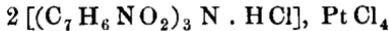


Die Existenz eines nitrirten Tribenzylamins in diesem Gemenge liess sich durch die Platinbestimmung nachweisen. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Platin . . .	18.77	18.28.

Das salzsaure Salz dieser Base bildet weisse Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Wahrscheinlich sind in dem Reductionsprodukte auch nitrirte Mono- und Dibenzylamine vorhanden, ich bin jedoch nicht im Stande gewesen, diese Körper zu isoliren.

Ich habe die Absicht, die Darstellung eines Benzylendiamins mit amidirter Benzyl- und Methylgruppe noch auf andere Weise zu versuchen, und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

193. Anton Pfeiffer: Einige Bemerkungen über den Isobutylaldehyd.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CXIII; vorgetragen vom Verfasser.)

Da der Isobutylaldehyd bis jetzt wenig bekannt ist, — ich finde ihn nur in einer kurzen Notiz von Pierre und Puchot*) flüchtig erwähnt, — so habe ich denselben aus dem Isobutylalkohol, welcher jetzt in völliger Reinheit im Handel zu haben ist, in grösserer Menge dargestellt, und einige Derivate desselben untersucht.

Zur Darstellung des Isobutylaldehyds wurde Anfangs das von Parkinson für den Acetaldehyd angegebene Verfahren eingeschlagen, dasselbe wurde aber wieder verlassen, da es neben kleinen Mengen Aldehyds stets eine erhebliche Quantität Säure lieferte.

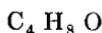
Man hat bei dieser Methode die Reaction nur wenig in der Hand, die *in statu nascendi* befindliche Chromsäure wirkt leicht zu energisch, und die Oxydation geht zu weit. Es wurde deshalb in der Folge statt eines Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure stets reine Chromsäure in Anwendung gebracht und folgendes Verfahren mit zufriedenstellendem Erfolge eingeschlagen:

100 Gr. Isobutylalkohol wurden mit $\frac{3}{4}$ Liter Wasser gemengt in eine tubulirte Retorte gebracht und mit einer Lösung von 95 Gr. Chromsäure versetzt. Der Chromsäurelösung mussten etwa 90 C. C. concentrirte Schwefelsäure beigemischt sein, um dem gebildeten Chromoxyd-

*) Pierre und Puchot, Compt. rend. 70. 434.

hydrat ein Lösungsmittel zu bieten. Die Reaction wurde durch gelindes Erwärmen eingeleitet, das gebildete Produkt in einem Kühlrohr condensirt und in der Vorlage gesammelt. Dasselbe zeigte kaum saure Reaction, und bestand aus einem Gemenge von Aldehyd mit isobuttersaurem Butyläther. Da der letztere über 100° siedet, so konnte der Aldehyd mittelst Destillation im Wasserbade leicht getrennt werden. Zur weiteren Reinigung wurde der Aldehyd durch Natriumbisulfid in die krystallinische Verbindung übergeführt, und letztere, nachdem sie getrocknet worden war, mit Natriumcarbonat gemischt, um den Aldehyd wieder in Freiheit zu setzen. Der so erhaltene Isobutylaldehyd zeigte nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium den constanten Siedepunkt 61°

Die Zusammensetzung



wurde durch die Analyse constatirt:

	Theorie.		Versuch.
C ₄	58	66.66	66.10
H ₈	8	11.11	11.02
O	16	22.23	—
	<hr/> 72	<hr/> 100.00	

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

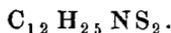
34.9 (Theorie 36).

Der Isobutylaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, stechendem Geruch. Mit Ammoniak geht er eine schwer krystallisirbare Verbindung ein; mit Kalilauge erhitzt, scheint er sich zu polymerisiren; es entsteht auf diese Weise eine gelbe Flüssigkeit, von eigenthümlichem, aromatischem Geruch, welche jedoch leider keinen constanten Siedepunkt zeigte; der grössere Theil destillirt zwischen 145—155°.

Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff ist es mir nicht gelungen, obgleich die verschiedenartigsten Versuche angestellt wurden, ein krystallinisches Produkt zu erhalten; stets wurde in diesem Falle ein Oel gefällt, welches einen stark-haftenden, höchst unangenehmen Zwiebelgeruch besitzt. Dasselbe geht mit Wasserdämpfen über, ist vom Wasser schwer zu befreien und konnte deshalb nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden.

Isobutyraldin wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung von Aldehydammoniak dargestellt. Es bildete sich beim Versuche eine amorphe Masse, welche nur allmählig und mit grosser Mühe zur Krystallisation zu bringen ist. Durch wiederholtes Aufnehmen in Aether und langsames Verdunsten gelang es jedoch schliesslich, gut ausgebildete, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle zu erhalten.

Die Analyse führte zu der von der Theorie angezeigten Formel

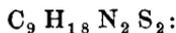


	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	58.29	57.72
Wasserstoff	10.11	10.73.

Durch Quecksilberchlorid wird aus dem Isobutyraldin eine Quecksilberverbindung gefällt. Der Niederschlag ist in Wasser nur wenig löslich, mit bloßem Auge betrachtet, erscheint er amorph, unter dem Mikroskop zeigt er jedoch ein krystallinisches Gefüge.

Carboisobutyraldin. Man erhält diese Verbindung durch Schütteln des Aldehyds mit Schwefelkohlenstoff, unter Zusatz von concentrirtem Ammoniak. Sie bildet farblose Prismen, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind, so dass sie durch Waschen mit Wasser von stets mitgebildetem Rhodanammonium ohne Schwierigkeit getrennt werden konnten. Der Schmelzpunkt liegt bei 91°.

Die Analyse constatirte die Zusammensetzungen



	Theorie.		Versuch.
C ₉	98	48.54	49.25
H ₁₈	18	8.25	8.62
N ₂	28	12.39	—
S ₂	64	29.82	29.94
	<hr/> 208	<hr/> 100.00	

Bei einem Versuche nach der Strecker'schen Methode, mittelst Blausäure und Chlorwasserstoffsäure die Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds in eine Amidosäure überzuführen, wurde ein Produkt erhalten, welches beim Eindampfen als amorphe Haut zurückblieb, durch wiederholtes Aufnehmen mit wässerigem Alkohol und langsames Verdunsten, jedoch in eine krystallinische Masse übergeführt wurde, die sich in Wasser leicht löste, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich war, und alle Eigenschaften der Amidosäuren zeigte.

Es scheint diese Säure identisch mit der von Clark und Fittig*) aus Bromvaleriansäure dargestellten Amidovaleriansäure zu sein.

Ich hoffe in kurzer Zeit grössere Mengen davon in reinem Zustande darstellen zu können, um diese Mittheilung zu vervollständigen.

*) Clark und Fittig, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 199.