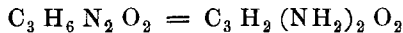


*Malonamid.* Es entsteht aus dem Aether durch Digestion mit wässerigem Ammoniak. Nachdem der Aether sich aufgelöst hat, verdampft man im Wasserbade zur Trockne und krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol um.

Das Malonamid ist löslicher in heissem Wasser und Alkohol als in kaltem und krystallisirt daraus in silberglänzenden Nadeln. In absolutem Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich.

Der Formel:



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Stickstoff	27.45	27.55.

Aus dem Malonamid erhält man durch Kochen mit vielem Wasser, welches durch fortwährenden Zusatz von Ammoniak alkalisch gehalten wird, das Ammoniumsalz der Malonaminsäure, mit deren Untersuchung ich gegenwärtig noch beschäftigt bin.

### 374. S. Reymann: Ueber einige Derivate des secundären Butylalkohols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIX.)

Von den Derivaten des secundären Butylalkohols sind noch sehr wenige bekannt, offenbar, weil der Erythrit, die Muttersubstanz des Alkohols, nicht leicht zugänglich ist. Im Handel ist er nicht zu haben, obwohl seine Darstellung sich eigentlich mehr für eine chemische Fabrik, als für ein wissenschaftliches Laboratorium eignet, da sie viel Raum, besonders aber grosse Gefässe beansprucht. Ein halber Centner der *Roccella tinctoria*, var. *fuciformis*, lieferte mir nach dem Verfahren von Stenhouse<sup>1)</sup> 430 g. oder 1.72 pCt. Erythrit. 300 g. Erythrit gaben mir nach der von de Luynes<sup>2)</sup> angegebenen Methode mit 3600 g. Jodwasserstoffsäure vom Vol.-Gew. 1.99 reducirt, 410 g. oder 90.7 pCt. der theoretischen Ausbeute des bei 118° siedenden secundären Butyljodids.

Butylmercaptan. Zunächst gewann ich durch Digestion des Butyljodids mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat das Mercaptan. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem, an *Asa foetida* erinnerndem Geruch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Siedepunkt 84—85°; sein Vol.-Gew. ist 0.8299 bei 17°. Der Formel  $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{S}$  entsprechen folgende Werthe:

<sup>1)</sup> Stenhouse, Jahresb. 1867, 735.

<sup>2)</sup> de Luynes, Jahresb. 1864, 498.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C <sub>4</sub>	48	53.34	52.67	—
H <sub>10</sub>	10	11.11	11.29	—
S	32	35.55	—	35.14
	90	100.00.		

Da die Darstellung des Mercaptids nach der gewöhnlichen Methode mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd nicht gelang, so wurde eine alkoholische Lösung von Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid vermischt, das als weisses amorphes Pulver gefällte Mercaptid mit kaltem Alkohol, worin es fast unlöslich ist, gewaschen und aus einer grossen Menge kochenden Alkohols unkrySTALLISIRT. Es bildet äusserst kleine, schuppenartige, fett anzufühlende Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 189° liegt. Die Formel



verlangt 52.91 pCt. Quecksilber. Die Analyse ergab 52.27 und 52.64 pCt. Quecksilber.

Von den anderen Metallverbindungen des Mercaptans konnte ich nur noch das Mercaptansilber in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten. Ganz auf analoge Weise wie das Mercaptid dargestellt, bildet es äusserst kleine, zarte Nadeln, die anfangs weiss, sich trotz vorsichtigen Trocknens im Vacuum bald gelblich färben und dabei den Geruch des Mercaptans entwickeln. Bei der Analyse wurden 55.26 und 55.16 pCt. Silber erhalten. Die Formel C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> Ag S verlangt 54.82 pCt. Silber.

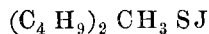
Die Kupferverbindung von schöner, hellgelber Farbe zersetzt sich sehr bald. Aus einer Lösung von Bleiacetat wird durch eine alkoholische Lösung des Mercaptans eine gelbe, schmierige Substanz gefällt, deren unerquickliches Aussehen zu einer näheren Untersuchung nicht einladend erschien.

Butylsulfid. Der Schwefeläther des secundären Butylalkohols, durch Digestion einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium mit Jodbutyl dargestellt, bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von unangenehmem, lauchartigem Geruch, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; er siedet bei 165°, das Vol.-Gew. ist bei 23° 0.8317. Die Versuchszahlen lassen über die Formel C<sub>8</sub> H<sub>18</sub> S = (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> S keinen Zweifel.

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C <sub>8</sub>	96	65.76	65.50	65.53	—
H <sub>18</sub>	18	12.33	12.44	12.49	—
S	32	21.91	—	—	21.69
	146	100.00.			

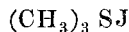
In der Hoffnung aus dem Schwefelbutyläther durch Behandlung mit Jodmethyl das Dibutylmethylsulfinjodid zu gewinnen, liess ich Jodmethyl in äquivalenter Menge auf Schwefelbutyl einwirken. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde das Gemisch zwei Stunden lang bei 100° digerirt, und alsdann das Reactionsproduct im Wasserbade eingedampft. Zunächst entwichen Dämpfe eines höchst unangenehm riechenden Körpers, alsdann Jodwasserstoffsäure in bedeutender Menge; im Rückstande verblieb ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, wobei sich Spuren von Jod ausschieden, schön krystallisirt erhalten wurde. Die bei 100° getrockneten Krystalle zeigten indessen einen Jodgehalt, welcher von demjenigen des in Aussicht genommenen Körpers ganz und gar abwich.

In zwei aus verschiedenen Operationen stammenden Producten wurde übereinstimmend 61.33 und 61.39 pCt. Jod gefunden, während das Dibutylmethylsulfinjodid



nur 44.09 pCt. Jod enthält.

Offenbar hatte sich in Folge einer tief greifenden Zersetzung das gewöhnliche Trimethylsulfinjodid



gebildet, dessen Jodgehalt 62.25 pCt. beträgt. Aehnliche Umbildungen sind übrigens auch schon von Hrn. Dehn und neuerdings wieder von Hrn. Schöller und Hrn. Jackson beobachtet worden.

Noch mögen hier einige zur Darstellung der Amine des secundären Butylalkohols angestellten Versuche kurz erwähnt werden.

Um zu dem reinen primären Monamin zu gelangen, wählte ich den Weg über das Senföl. Letzteres wurde nach der von Hrn. Prof. Hofmann<sup>1)</sup> angegebenen Methode dargestellt; es besass genau den bereits angegebenen Siedepunkt von 159.5°. Das Senföl wurde alsdann mit concentrirter Schwefelsäure in das Amin übergeführt, gerade so, wie Hr. Prof. Hofmann das Amin aus dem Cochleariaöl erhalten hatte. Der Siedepunkt des Amins lag bei 63°, wie auch für das Amin aus dem natürlichen Cochleariaöl gefunden worden ist. Die unzweifelhafte Identität des Cochleariaöls mit dem Senföle des secundären Butylalkohols wird hierdurch auf's Neue bekräftigt.

Das leicht lösliche Chlorhydrat des Amins giebt ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in goldgelben Blättern krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Analyse die erwarteten Zahlen gab:

	Theorie.	Versuch.
Platin	35.35	35.19.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Ber. VII, 149.

Lieben und Rossi<sup>1)</sup> fanden, dass das primäre Amin des normalen Butylalkohols aus Blei-, Kupfer-, Silber-, Magnesium- und Thonerdesalzlösungen die Metalle als Oxyhydrate fällt, und dass ein Ueberschuss des Fällungsmittels die Niederschläge des Silbers und Kupfers wieder löst. Das Amin des secundären Butylalkohols fällt dieselben Metalle aus ihren Lösungen als Oxyhydrate, löst aber nur Silberoxyd- und Thonerdehydrat, hingegen keine Spur von Kupfer- oder Zinkhydrat, das nach Würtz<sup>2)</sup> von einem Ueberschuss des Gährungsbutylamins gelöst wird.

Eine nicht unwesentliche Abweichung des Amins des secundären Butylalkohol vom Gährungsbutylamin liegt ferner in dem Verhalten gegen Oxalsäureäther. Während letzteres mit Oxalsäureäther in der Kälte sofort eine Ausscheidung von Butyloxamid veranlasst, erhält man diesen Körper aus dem primären Amin des secundären Butylalkohols weder in der Kälte, noch durch kürzere oder längere Digestion bei 100°.

Ebensowenig wie es Reimer<sup>3)</sup> gelungen ist, die quartäre Base des Gährungsbutylamins zu erhalten, konnte ich diese Verbindung aus dem Amin des secundären Butylalkohols darstellen. Durch wiederholtes Digeriren der Amine mit Jodbutyl bei 100° wurden bedeutende Mengen gasförmigen und condensirten Butylens gebildet. Die Quantität der Amine war durch wiederholtes Digeriren mit Jodbutyl derart zusammengeschrumpft, dass an eine Trennung des secundären vom tertiären Amin, die bei grösseren Mengen schwer genug ausführbar ist, bei den mir zu Gebote stehenden geringen Mengen nicht zu denken war. Es konnten übrigens, dem Siedepunkte nach zu urtheilen, vom tertiären Butylamin nur geringe Mengen gebildet worden sein.

So leicht sich aus den normalen Alkoholen die Amine bis zur quartären Base gewinnen lassen, gelingt dies beim primären Pseudo-butylalkohol nur noch bis zum tertiären Amin, während sich beim secundären Butylalkohol selbst das tertiäre Amin nur schwer zu bilden scheint und man beim tertiären Butylalkohol bisher nur auf Umwegen das primäre Amin erhalten konnte.

### 375. M. T. Lecco aus Belgrad: Ueber einen dem Magdalaroth analogen Farbstoff.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXX.)

In seiner Abhandlung über das Magdalaroth hat Hr. Prof. Hofmann<sup>4)</sup> bereits die Beobachtung mitgetheilt, dass sich bei der Ein-

<sup>1)</sup> Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 172.

<sup>2)</sup> Würtz, Ann. Chem. Pharm. XCIII, 124.

<sup>3)</sup> Reimer, Jahresb. 1870, 487.

<sup>4)</sup> Hofmann, diese Berichte II, 413.