

entstehen, habe ich hierbei zu beobachten Gelegenheit gehabt, dass diejenigen, welche die schwerer löslichen Alkalisalze bilden, mit den nach Kekulé dargestellten methylylirten und äthylirten Derivaten der sogenannten Paraphenolsulfosäure identisch sind.

Entscheidendere Auskunft für die Stellung der letzteren Säure gewährte die Oxydation. Beim gelinden Erwärmen ihres Natriumsalzes mit Braunstein und Schwefelsäure trat eine ziemlich heftige Reaction ein, und in dem Kühlrohr setzte sich eine verhältnissmässig reichliche Menge von Chinonkrystallen ab, welche durch den richtigen Schmelzpunkt und ihre Ueberführung in Hydrochinon constatirt wurden. Bei gleichen Versuchsbedingungen gab die andere Phenolsulfosäure kein Chinon.

Dieses Resultat liess es wünschenswerth erscheinen, die von Ador und V. Meyer ausgeführte Oxydation der Sulfanilsäure zu wiederholen, zumal Limpricht bei der Oxydation der  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure kein Chinon erhalten hat. Ador und V. Meyer beobachteten bei der Sulfanilsäure einen bei  $66^{\circ}$  schmelzenden, chinonartigen Körper, der durch Reduction in Hydrochinon überging. Ich habe sowohl durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure als auch mit Chromsäure direct bei  $113^{\circ}$  schmelzendes Chinon und zwar in so beträchtlicher Menge erhalten, dass die Sulfanilsäure geeignet scheint, an Stelle der Chinasäure zur Darstellung des Chinons zu treten. Wie die Bildung des von jenen Herren beobachteten Körpers zu erklären ist, bin ich nicht im Stande zu sagen.

Mit obigem Resultat stimmen die Versuche von Kekulé und Barbaglia, welche aus Paraphenolsulfosäure beim Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  eine Chlorphenylphosphorsäure erhielten, welche mit Wasser in Chlorphenol zerfällt, dessen Zugehörigkeit zur Parareihe durch Ueberführung in festes Dichlorbenzol unzweifelhaft nachgewiesen ist. Nach diesen Beobachtungen scheint die Ansicht, welche in neuerer Zeit allgemeiner zur Geltung gekommen ist, sich zu bestätigen, dass die Bildung von Chinon als eine für die Paraverbindungen entscheidende Reaction angesehen werden darf.

Königsberg i/Pr., Universitätslaboratorium.

## 224. O. Wallach: Zur Trönnung der Aethylbasen mittelst Oxalaether.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. Juni.)

Die nachstehenden Thatsachen glaubte ich schon jetzt aus einer Untersuchung, welche längere Zeit in Anspruch nehmen wird, mittheilen zu sollen, da mir aus denselben für die Reindarstellung der

Aethylbasen nicht ganz unwichtige Folgerungen scheinen gezogen werden zu müssen.

Bekanntlich ist die von A. W. Hofmann angegebene Trennung der Amine der Aethylreihe mittelst Oxaläther die einzige brauchbare Scheidungs-methode, welche wir für diese Körper besitzen und das diesbezügliche Verfahren besteht darin, dass das Aethylamin als festes Diaethylamid ausgeschieden, das Diaethylamin aber in flüssigen bei 250—254° siedenden Diaethyloxaminsäureäther verwandelt wird, während man das bei 89° siedende, den Oxaläther nicht verändernde Triaethylamin direct als solches abdestillirt.

Dass auf diese Weise das Aethylamin und Triaethylamin völlig rein erhalten werden kann, ist allseitig anerkannt, die Möglichkeit der Reindarstellung von Diaethylamin aber zuerst von Heintz <sup>1)</sup> bestritten worden. Heintz hat zur Trennung des Diaethyloxamids vom Diaethyloxaminsäureäther das von Triaethylamin befreite Reactionsprodukt zwischen den gemischten Basen und dem Oxaläther mit heissem Wasser gewaschen und so zwar Diaethylamid krystallisirt erhalten, im Rückstand aber nicht Diaethyloxaminsäureäther, sondern freie Monoäthyloxaminsäure und freie Diäthyloxaminsäure gefunden. Hofmann hat nun schon gezeigt <sup>2)</sup>, dass bei Anwendung von wasserfreien Materialien die Bildung freier Aminsäuren nicht möglich ist, dass aber wohl bei der Behandlung mit heissem Wasser der gebildete Diäthyloxaminsäureäther verseift werden kann. Die Bildung der freien Monoäthyloxaminsäure bleibt dabei immerhin unerklärt. Zur Vermeidung der von Heintz beobachteten Uebelstände überhaupt, schlägt endlich A. W. Hofmann vor <sup>3)</sup>, das Diäthylamid vom Diäthyloxaminsäureäther nicht durch Waschen mit Wasser, sondern durch Ausfrieren und Auspressen zu trennen, letzteren aber durch fractionirte Destillation zu reinigen.

Zur weiteren Klärung des vorliegenden Sachverhalts scheinen nun folgende Beobachtungen dienen zu können.

Wie ich schon vor einiger Zeit mitgetheilt habe <sup>4)</sup>, fand ich es bei der Darstellung von Diäthylamid stets unvortheilhaft, diesen Körper durch Einwirkung trocknen Aethylamins auf Oxaläther zu gewinnen. Es bildeten sich dabei fast stets ölige Produkte, welche viel Diäthylamid lösten und die Ausbeute bedeutend herabdrückten.

Neuerdings habe ich nun Hrn. Paul West veranlasst, behufs weiterer Untersuchung die Darstellung des Monoäthyloxaminsäureäthers (Aethyloxamethan) zu versuchen. Hr. West hat diesen

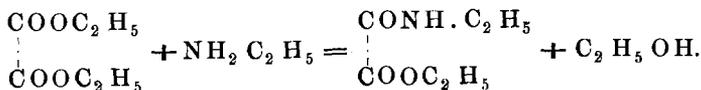
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. 127, p. 43.

<sup>2)</sup> Diese Ber. III, 778.

<sup>3)</sup> l. c.

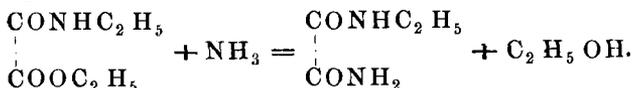
<sup>4)</sup> Diese Ber. VII, 1783.

Körper auch durch Einwirkung von Aethylamin auf Oxaläther auf später zu beschreibende Weise leicht erhalten gemäss der Gleichung:

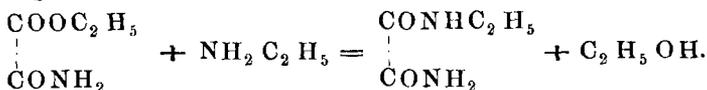


Dieser Aether ist eine ölige, bei 244—246° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, welche sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischt und ebenso leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird.

Mit wässrigem Ammoniak zersetzt er sich schnell unter Abscheidung biegsamer Nadeln, welche aus Monoäthyloxamid bestehen.

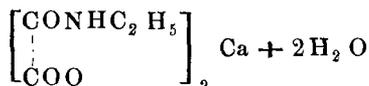


Diese Verbindung ist schon früher von mir durch Wechselzersetzung von Oxamethan und Aethylamin dargestellt worden:



Ein Vergleich der auf verschiedenem Wege gewonnenen Produkte setzte die Identität beider ausser Zweifel.

Durch Kochen mit Wasser wird der Monoäthyloxaminsäureäther verseift. Beim Schütteln desselben mit Kalkmilch findet sofort Zersetzung unter lebhafter Wärmeentwicklung statt. Es bildete sich dabei ein in schönen, glasglänzenden Prismen krystallisirendes Kalksalz, dem die Formel



zukommt.

Die wässrige Lösung des Kalksalzes wurde mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine leicht in schneeweissen, wolligen Nadelchen sublimirende Säure, deren Schmelzpunkt es unzweifelhaft macht, dass sie mit der von Heintz beschriebenen Monoäthyloxaminsäure identisch ist.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Aethylamin auf Oxaläther überhaupt Monoäthyloxaminsäureäther entstehen kann; dass die öligen Produkte, welche durch Einwirkung von gasförmigem Aethylamin auf Oxaläther neben Diäthyl-oxamid gebildet werden, im wesentlichen aus diesem Körper bestehen, und dass er daher auch bei Einwirkung der gemischten Aethylbasen auf Oxaläther — namentlich bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von letzterem — wohl jedesmal wirklich ent-

stehen wird. Dafür spricht auch besonders der Umstand, dass Heintz, als er in der oben erwähnten Weise verfuhr, freie Monoäthylloxaminsäure fand. Letztere hatte ihren Ursprung sicherlich von der Verseifung des neben Diäthylloxaminsäureäther entstandenen Monoäthylloxaminsäureäthers durch Wasser.

Ebenfalls liegt es ferner auf der Hand, dass bei gleichzeitiger Entstehung der letzteren beiden Aether von so ähnlichem Siedepunkt eine Trennung derselben durch fractionirte Destillation nicht möglich ist, wenn man nicht mit sehr bedeutenden Quantitäten arbeitet. Solche haben Hr. Hofmann nun bei seinen Versuchen in ungewöhnlichem Maasse zu Gebote gestanden und darum gelang es ihm wohl durch Rectification (ob vielleicht auch durch nachheriges Waschen mit Wasser, ist in der citirten Abhandlung nicht angegeben) den Monoäthyläther zu eliminiren und ganz reinen Diäthyläther zu erhalten. Bei Arbeiten in kleinerem Maassstabe wird aber leicht der nach dem oben erörterten Verfahren dargestellte Diäthylloxaminsäureäther mit Monoäthylloxaminsäureäther verunreinigt sein und damit die Reindarstellung des Diäthylamins überhaupt mehr oder weniger illusorisch werden. Da indess der Monoäthylloxaminsäureäther in Wasser löslich ist, der Diäthylloxaminsäureäther nicht, so liegt in diesem Verhalten der Weg zur Trennung beider angedeutet. Wahrscheinlich wird durch Waschen mit kaltem Wasser dem Diäthylloxaminsäureäther aller Monoäthylloxaminsäureäther zu entziehen und somit die angedeutete Schwierigkeit zu überwinden sein. — Leider fehlt mir das genügende Material, um die Brauchbarkeit dieses Vorschlages selbst experimentell prüfen zu können.

## Correspondenzen.

225. R. Gerstl, aus London, den 15. Mai.

Die in der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft zum Vortrage gekommenen Mittheilungen waren:

„Andrewsit und Chalkosiderit,“ von N. S. Maskelyne. Ueber das erstere Mineral wurde schon vor einigen Jahren berichtet<sup>1)</sup>. Seit-her ist die richtige Formel desselben bestimmt worden, — sie ist  $2(2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}_4) + \text{CuH}_2\text{O}_2$ . Die den Andrewsit begleitenden hellgrünen Krystalle ergaben sich bei Vergleich mit ältern Mustern im Brittischen Museum als identisch mit Ullmann's Chalkosiderit. Dieses letztere Mineral, das bisher irrthümlich als Dufrenit classificirt worden ist, kann als  $2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_6 + \text{CuH}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  angesehen werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, S. 881.