

resultirende Salzsäure zu entfernen, wird die Schmelze mit Alkohol und kaltem Wasser gewaschen und das übrigbleibende weisse Pulver aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die in dieser Weise erhaltenen Nadeln enthalten Chlor und Stickstoff und besitzen keinen gut fixirten Schmelzpunkt, denn bei 203^o verkohlt die Substanz unter heftigem Aufschäumen. Die Analysen entsprechen einem Körper von der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2N_4O_2$, der aus der gegenseitigen Einwirkung von zwei Molekülen Harnstoff auf ein Molekül Trichlormilchsäure entstanden zu sein scheint. Aus Mangel an Material war es bis jetzt unmöglich, die Constitution dieser neuen Verbindung festzustellen. Durch Berufspflichten augenblicklich in der weiteren Bearbeitung dieses Themas gehindert, behalte ich mir weitere Mittheilungen über dasselbe vor.

Moskau, 14./26. März 1878.

179. Ernst Schmidt: Ueber die Bildung tertiärer Aminbasen bei der Synthese organischer Säuren.

(Eingegangen am 11. April.)

Bei der synthetischen Darstellung einer grösseren Menge von Isobutylameisensäure, welche zu einer Reihe von Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Rudolf Sachtleben anstellte, Verwendung fand, waren wir bei dem Eindampfen des hierzu benutzten Alkohols mit Salzsäure in den Besitz einer beträchtlichen Menge eines Salzes gelangt, welches zu unserer Ueberraschung aus nahezu reinem Triisobutylamin bestand. Nachdem bei der Gewinnung der Isobutylameisensäure es sich ohne besonderen Vortheil herausgestellt hatte, das durch Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyljodid erhaltene rohe Isobutylcyanid zuvor von dem beigemengten Isonitril und von kleinen Mengen unveränderten Jodids zu befreien, hatten wir die gewonnene alkoholische Lösung des Rohcyanids direct mit alkoholischem Kali längere Zeit gekocht, hierauf den Alkohol von dem zurückbleibenden isobutylameisensauren Kali abdestillirt und ersteren, da er immer noch einen mehr oder minder starken Geruch nach Nitril oder Isonitril besass, stets wieder bei neuen Bereitungen des Isobutylcyanids an Stelle von gewöhnlichem Alkohol als Zusatz zum neuen Isobutyljodid und Cyankalium verwendet. Es musste so in dem betreffenden Alkohol, der bei der Darstellung einer grösseren Menge von Isobutylameisensäure immer wieder Verwendung fand, sich eine beträchtliche Quantität von Isobutylamin ansammeln, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdunsten des Alkohols schliesslich als salzsaures Salz resultirte.

Die Beobachtung der Bildung secundärer und tertiärer Aminbasen bei der Synthese organischer Säuren ist nicht neu. So haben Lieben und Rossi ¹⁾ bei der Synthese der normalen Valeriansäure neben grösseren Mengen von Butylamin auch kleinere von Di- und Tributylamin als Nebenprodukt erhalten; ebenso erhielt Linnemann ²⁾ bei der Synthese von Propionsäure neben Aethylamin auch Di- und besonders auch Triäthylamin in reichlicher Menge. Linnemann glaubt die Bildung letzterer Base auf die Zersetzung des Cyanäthyls durch Salzsäure zurückführen zu sollen, jedoch ist dies nach den späteren Arbeiten von A. W. Hofmann und von A. Gautier, nach denen die Isonitrile durch Salzsäure glatt in Ameisensäure und primäre Aminbase zerlegt werden, nicht der Fall und somit die Ursache dieser Erscheinung in einem anderen Umstande zu suchen. Diese Ursache zu ermitteln war der Zweck nachstehender Untersuchungen, bei denen ich mich der Unterstützung des Hrn. Rudolf Sachtleben zu erfreuen hatte.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Hauptmenge der bei der Synthese organischer Säuren erhaltenen Aminbasen nur der Zersetzung der Isonitrile, welche stets neben den eigentlichen Nitrilen bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Jodide der Alkoholradicale gebildet werden, ihre Entstehung verdanken. Es drängte sich daher zunächst die Vermuthung auf, dass die eigenthümliche Erscheinung der Bildung von nahezu reinem Triisobutylamin, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Rudolf Sachtleben bei der Synthese der Isobutylameisensäure beobachtete, vielleicht dem Umstande zuzuschreiben sei, dass wir bei der Ueberführung des Jodids in das Cyanid und des Cyanids in die Säure immer denselben Alkohol verwendeten und so das darin vorhandene Isonitril monatelang der Einwirkung des alkoholischen Kalis, welches zur Umwandlung des Valeronitrils diente, ausgesetzt war. Nach A. Gautier ³⁾ wirkt concentrirte Kalilauge auf die Isonitrile nur bei 100—120° nur schwierig ein, wogegen nach 10—12 stündigem Erhitzen auf 180° sie in primäre Aminbasen und Ameisensäure zersetzt werden. Da über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isonitrile keine Angaben vorlagen, so habe ich Isobutylcarbylamin nach den Angaben von Gautier ⁴⁾ durch Einwirkung von 1 Molekül Isobutyljodid auf 2 Moleküle Cyansilber bei 130—140° bereitet und selbiges nach der Abscheidung aus der zunächst entstandenen Doppelverbindung 24 Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht. Es zeigte sich nach dieser Zeit, dass der penetrante Geruch nach Isonitril nahezu

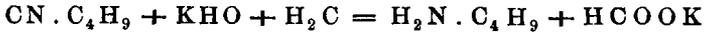
¹⁾ Annalen 158, 172.

²⁾ Ibid. 148, 252.

³⁾ Ibid. 149, 31.

⁴⁾ Ibid. 146, 125.

verschwunden und der überwiegend grösste Theil desselben im Sinne der Gleichung:



zerlegt war. Das Destillat besass stark alkalische Reaction und lieferte ein Platindoppelsalz, welches sich als reines Isobutylaminplatinchlorid erwies, während in dem Destillationsrückstande reichliche Mengen von Ameisensaurem Salz enthalten waren. Es wird somit die Zersetzung des Isobutylcarbylamins im Wesentlichen so verlaufen, wie es von Gautier für wässrige Kalilauge bei hoher Temperatur nachgewiesen war und würde die Bildung des Triisobutylamins bei der oben erörterten Synthese der Isobutylameisensäure — vorausgesetzt, dass sie überhaupt durch die längere Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das beigemengte Isonitril bewirkt worden war — nur auf eine Einwirkung des alkoholischen Kali auf das zunächst daraus entstandene primäre Isobutylamin zurückzuführen sein. Es war nicht unwahrscheinlich, dass die primären Amine durch andauernde Einwirkung von Kalihydrat einer weiteren Umwandlung fähig seien, indem Ammoniak abgespalten und secundäre resp. tertiäre Basen gebildet würden, um so mehr als nach mehrwöchentlicher Einwirkung auf das Rohnitril immer noch eine Entwicklung von Ammoniak zu bemerken war. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, habe ich primäres Amylamin, dessen Reinheit durch die Analyse des Platindoppelsalzes controlirt worden war, 6 Wochen lang am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilösung gekocht und die dabei entweichenden Gase in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Es zeigte sich hierbei, dass in der That eine Abspaltung von Ammoniak bewirkt wurde, indem in der vorgelegten Salzsäure Chlorammonium durch das Platindoppelsalz nachgewiesen werden konnte. Jedoch war die Menge des gebildeten Salmiaks eine so geringe, dass kaum anzunehmen war, es habe eine Umwandlung der primären Base in eine secundäre oder gar in eine tertiäre stattgefunden. Es fand dies eine Bestätigung bei der Untersuchung des braun gefärbten alkalischen Rückstandes, welcher ausser einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers, der seine Entstehung wohl einer tiefergehenden, von Ammoniakentwicklung begleiteten Zersetzung verdankte, nur unverändertes primäres Amylamin enthielt. Wenn nun auch anzunehmen ist, dass die primären Aminbasen im Momente ihrer Bildung aus dem Isonitril zu einer derartigen Umwandlung in secundäre und tertiäre Basen geneigter sind, als dies bei Anwendung der fertig gebildeten Körper der Fall ist, so ist es doch nach diesen Ergebnissen sehr unwahrscheinlich, dass diese Reaction in solcher Vollständigkeit sich vollzogen haben soll, wie es bei den von mir und Hrn. Sachtleben angestellten Versuche statt hatte. Es scheint mir vielmehr diese Bildung von nahezu reinem tertiären Isobutylamin in Folgendem eine

einfache Erklärung zu finden. Indem auf Isobutyljodid käufliches fein gepulvertes Cyankalium unter Druck bei 100° einwirkte, musste in Folge der theilweisen Zersetzung des beigemengten cyansauren Kalis in kohlen-saures Kali, sich Ammoniak bilden, welches naturgemäss mit einem Theile des Jodids unter Bildung von primärer, secundärer und tertiärer Aminbase in Wechselwirkung trat. Wurde nun nach zweitägigem Erhitzen die Flüssigkeit von dem gebildeten Jodkalium abdestillirt, so musste also ein Gemenge aus Valeronitril, Valeroisonitril und bereits fertig gebildeten Aminbasen des Isobutyle resultiren, deren Menge durch primäres Isobutylamin, welches bei dem darauf folgenden, anhaltendem Kochen der gesammten alkoholischen Flüssigkeit mit Kalihydrat aus dem Isonitril gebildet wurde, sich noch beträchtlich vermehrte. Der von dem gebildeten isobutylameisensauren Kali abdestillirten Alkohol, welcher jenes Gemenge von Aminbasen enthalten musste, kam stets bei der Umwandlung von Isobutyljodid in Isobutylcyanid wieder zur Verwendung und trat so die darin vorhandene primäre und secundäre Aminbase von Neuem mit einem Ueberschuss von Jodisobutyl in Wechselwirkung und wurden so naturgemäss in tertiäre übergeführt. Da dieser Process sich circa zehnmal wiederholte, so war es mithin natürlich, dass schliesslich ein nahezu reines, tertiäres Isobutylamin resultirte.

Auf den nämlichen Umstand mag auch die Beobachtung von Lieben und Rossi zurückzuführen sein, welche bei der Synthese der normalen Valeriansäure neben grösseren Mengen von Butylamin auch kleinere von Di- und Tributylamin erhielten, ebenso wie die von Siersch ¹⁾, welcher bei der Destillation des aus Jodisopropyl und Cyankalium dargestellten rohen Isobutyronitrils mit Salzsäure, Isopropylamin und Diisopropylamin gewann. Auch hier ist jedenfalls anzunehmen, dass bei der Zerlegung des in dem Rohnitril enthaltenen Isonitrils mit Salzsäure nur primäre Base gebildet wird, dass dagegen die dabei gleichzeitig beobachteten kleinen Mengen von secundären und tertiären Aminbasen ihre Entstehung nicht erst dem Isonitril verdanken, sondern dieselben bereits vor der Einwirkung der Salzsäure auf jenes, als solche in der Flüssigkeit vorhanden waren. Etwas anders schienen die Verhältnisse bei den Beobachtungen Linnemann's ²⁾ zu liegen, indem von diesem Forscher äthylschwefelsaures Kali mit Liebig'schem Cyankalium der trockenen Destillation unterworfen und das unter 110° siedende, aus Propionitril, Cyanäthyl und Alkohol Bestehende des Destillationsproductes, zur Zerstörung des Cyanäthyls nach dem Ansäuern mit Salzsäure nochmals destillirt wurde. Die hierbei zurückbleibende, concentrirte Lösung

¹⁾ Annalen 148, 263.

²⁾ Ibid. 148, 252.

salzsaurer Aminbasen enthielt nicht, wie als einfaches Zersetzungsprodukt des Cyanäthyls erwartet werden konnte, nur primäres Aethylamin, sondern auch Diäthylamin und besonders viel Triäthylamin. Es war auch hier wohl kaum anzunehmen, dass das Cyanäthyl bei der Zerlegung mit Salzsäure neben primärer Base auch secundäre und tertiäre geliefert habe, sondern dass letztere jedenfalls schon vorher bei der Destillation des äthylschwefelsauren Salzes mit Liebig'schem Cyankalium gebildet und so bereits in dem Rohnitril enthalten waren. Es ist bekannt, dass bei derartigen trockenen Destillationen mit käuflichem Cyankalium stets Ammoniak und kohlen-saures Ammoniak als Zersetzungsprodukt in reichlicher Menge auftritt und lag sowohl die Vermuthung nahe, dass diese Zersetzungsprodukte bei der Einwirkung auf das äthylschwefelsaure Salz die Bildung jener secundären und tertiären Aminbasen veranlasst haben. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Sowohl methylschwefelsaures Kali als auch äthylschwefelsaures Kali lieferten bei der trocknen Destillation mit kohlen-saurem Ammoniak beträchtliche Mengen von Aminbasen, in denen sowohl primäre als auch tertiäre enthalten waren. Die Anwesenheit der secundären Verbindungen konnte nicht mit Sicherheit durch die Analyse ermittelt werden. Während jedoch unter den Destillationsprodukten des methylschwefelsauren Salzes mit kohlen-saurem Ammoniak die Mengen des gebildeten Trimethylamins die des Methylamins überwog, trat bei dem äthylschwefelsaurem Salz der umgekehrte Fall ein, indem im Vergleich zur gebildeten primären Base hier nur geringere Mengen von tertiärer vorhanden waren. Wenn Hr. Linnemann bei seinen Versuchen grösserer Mengen von tertiärer Base erhielt, so ist hierbei jedenfalls die zur Destillation des Gemenges aus äthylschwefelsaurem Salz und Cyankalium angewendeten Temperatur nicht ohne Einfluss gewesen. Denn während ich nur ca. 100 Gr. eines Gemenges aus ätherschwefelsaurem Salz und kohlen-saurem Ammoniak auf einmal in Glasretorten destillirte, unterwarf Hr. Linnemann jedesmal 1.5 Ko. der Destillation. Ferner ist auch wohl anzunehmen, dass das kohlen-saure Ammoniak im Entstehungsmomente bei weitem energischer auf das äthylschwefelsaure Salz wirkt, als dies bei der fertig gebildeten Verbindung der Fall ist. Nach diesen Versuchen dürfte daher wohl die Bildung der secundären und tertiären Basen, welche Hr. Linnemann in den Destillationsprodukten des äthylschwefelsauren Kali mit Liebig'schem Cyankalium beobachtete, auf eine Einwirkung des durch Zersetzung entstehenden kohlen-sauren und wahrscheinlich auch des freien Ammoniaks auf einen Theil des äthylschwefelsauren Salzes zurückzuführen sein. Auch freies Ammoniak führt methyl- und äthylschwefelsaures Salz theilweise in Aminbasen über, wie ich mich durch Kochen dieser Salze mit 20 pCt. enthaltendem, wässrigem Ammoniak überzeugt habe. Und zwar konnte

ich auch hier durch die Analyse sowohl die Anwesenheit von primärer Base, als auch die von tertiärer constatiren. Ob trocknes Ammoniak auf erhitztes, ätherschwefelsaures Salz in gleicher Weise einwirkt, werde ich noch durch den Versuch ermitteln.

Die Bildung von Methylaminen und Aethylaminen bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf methyl- und äthylschwefelsaures Salz ist jedenfalls nur auf eine Einwirkung des Ammoniaks auf den bei dem Erhitzen der ätherschwefelsauren Salze sich abspaltenden Alkohol zurückzuführen, welcher im Momente der Abscheidung sich theilweise mit Ammoniak vereinigt und so ähnlich wie bei der Wechselwirkung von Halöidverbindungen der Alkoholradicale und Ammoniak sowohl primäre, als auch secundäre und tertiäre Basen erzeugt.

Auf ähnliche Verhältnisse dürfte sich auch das Vorkommen von Mono-, Di- und Trimethylamin im rohen Holzgeiste, welches von C. Vincents ¹⁾ nachgewiesen ist, zurückführen lassen, denn es ist bei weitem wahrscheinlicher, dass bei der Gewinnung des rohen Holzgeistes diese Verbindungen der Einwirkung von Ammoniak auf Methylalkohol ihren Ursprung verdanken, als der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton, wie Hr. Vincents annimmt, umsomehr als in letzterem Falle, wie die eingehenden Untersuchungen von Hr. W. Heintz zeigen, nur Acetonbasen, nicht aber Aldehyd und Methylamine entstehen.

Halle, Universitäts-Laboratorium, April 1878.

180. Rudolf Sachtleben: Ueber das Triisobutylamin.

(Eingegangen am 11. April.)

Diese Base war, wie im vorstehenden Aufsätze angedeutet, bei der Synthese einer grösseren Menge von Isobutylameisensäure gebildet worden und schliesslich bei dem Eindampfen des hierzu wiederholt verwendeten Alkohols als salzsaures Salz zurückgeblieben. Bei einer näheren Untersuchung des letzteren fand ich zu meiner Ueberraschung, dass dasselbe keineswegs ein Gemenge der verschiedenen Isobutylamine war, auch kein Chlorammonium enthielt, sondern lediglich aus Triisobutylamin bestand. Als nämlich ein Theil des Salzes zunächst zur näheren Charakterisirung in Wasser gelöst und mit Platinchlorid partiell gefällt wurde, ergaben die drei erhaltenen Fractionen bei der Analyse denselben mit der Zusammensetzung des Triisobutylamins gut übereinstimmenden Gehalt an Platin. Es wurden gefunden 25.3 — 25.4 und 25.1 pCt. Platin, während die Formel $[N(C_4H_9)_3]_2PtCl_6$ 25.16 pCt. Pt verlangt.

¹⁾ Jahresbericht 1874, 719.