

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 <sup>1)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1874, 719.

Die Abscheidung der freien Base aus dem erhaltenen salzsauren Salz geschah mittelst Kalilauge, wobei sich das Triisobutylamin als eine auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmende Oelschicht abschied, welche abgehoben und destillirt wurde. Nachdem das Destillat sodann durch geglühtes kohlen-saures Kali getrocknet war, wurde abermals destillirt, wobei die ganze Menge der gewonnenen Base zwischen  $180\text{--}186^\circ$ , die Hauptmenge derselben bei nochmaliger Rectification jedoch zwischen  $184\text{--}186^\circ$  überging. Das Triisobutylamin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, etwas an Häringslake erinnernden Geruch. Dasselbe ist leichter als Wasser und mit demselben nicht mischbar. Das spec. Gew. wurde gefunden bei  $21^\circ\text{C}$ . bezogen auf Wasser von derselben Temperatur zu 0.785. Der Siedepunkt liegt, wie schon erwähnt, bei  $184\text{--}186^\circ$  (uncorr.). Nach Lieben und Rossi liegt der Siedepunkt des normalen Tributylamins ungefähr bei  $208^\circ$  — doch ist diese Angabe mit Reserve gegeben. Nach Linnemann<sup>1)</sup> siedet das Isobutylamin zwischen  $65.8\text{--}68.3^\circ$ .

Die salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Salze des Triisobutylamins sind schwer krystallisirbar, in Wasser ausserordentlich löslich und hygroskopisch. Aus den syrupdicken Lösungen scheiden sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure nadelförmige Krystalle aus, die an der Luft jedoch schnell wieder Wasser anziehen und zerfliessen. Ebenso verhält sich auch das phosphorsaure Salz.

Das Platindoppelsalz fällt beim Versetzen einer mässig concentrirten Lösung des salpetersauren Triisobutylamins mit Platinchlorid sofort aus als ein gelbrother Niederschlag, welcher in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten desselben in sehr schönen orangerothern, dem Salmiak oder Baryhydrat ähnlichen, gestreiften Blättern auskrystallisirt. Wendet man dagegen eine kalt gesättigte wässrige Lösung an und lässt dieselbe unter dem Exsiccator langsam verdunsten, so scheidet sich das Salz in ziemlich grossen, rechteckigen, Tafeln aus. Dasselbe ist wasserfrei. Ebenso auch das Golddoppelsalz, welches man beim Versetzen des salzsauren Triisobutylamins mit Goldchlorid in Gestalt eines hellgelben, amorphen Niederschlages erhält, welcher in Wasser fast unlöslich ist und die Zusammensetzung  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{HClAuCl}_3$  besitzt.

Neutralisirt man die freie Base mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure, so erhält man ein aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Salz. Erhitzt man das Triisobutylamin mit einer äquivalenten Menge von Isobutyljodid im zugeschmol-

<sup>1)</sup> Ann. 162, 23.

zenen Rohr 2 Tage auf 120—130°, so erstarrt die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einer strahlig krystallisirten Masse, welche wohl als Tetraisobutylammoniumjodid anzusprechen sein dürfte.

Halle, Univers.-Laborat., im April 1878.

### 181. E. Fischer: Einiges über Chlorderivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Naphtalin mit Chlorgas in der Kälte erhält man ebensowohl als mit Kaliumchlorat und Salzsäure ein Gemenge verschiedener Chlorirungsprodukte, welches zugleich, wie dies sich wenigstens bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas ergibt, neben reinen Additionsprodukten auch theilweise Substitutionsprodukte enthalten muss, indem, wie schon Laurent (Ann. de chim. et de phys. 1833, T. 52, 275) angiebt, bei letzterer Chlorirungsart Chlorwasserstoffgas entweicht.

In der nachstehenden Arbeit ist nun beabsichtigt, alle diejenigen Produkte von einander zu trennen und in ihren Eigenschaften zu charakterisiren, welche auf die eine oder die andere Chlorirungsart bei gewöhnlicher Temperatur, also ohne Wärmezufuhr von Aussen, entstehen. Dabei haben Versuche gezeigt, dass bei beiden Chlorirungsweisen bei gewöhnlicher Temperatur dieselben Körper entstehen, dass aber die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Produkte zu einander bei den verschiedenen Methoden sich ändern und zwar in der Art, dass bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas nie ein so hoher Grad der Chlorirung erreicht werden kann, wie bei der Einwirkung von dem angewandten Chlorquantum entsprechenden Mengen vom Kaliumchlorat und Salzsäure in der weiter unten beschriebenen Art, was ich mir dadurch erkläre, dass bei gewöhnlicher Temperatur die anfänglich durch Einleiten von Chlorgas in Naphtalin flüssig gewordene Masse nach und nach zäh und deshalb der weiteren Einwirkung von Chlorgas theilweise entzogen wird, ein Erwärmen aber, um die Masse flüssig zu erhalten, vermieden werden muss, wenn man das Entstehen secundärer Produkte, wie sie Laurent, Faust und Saame (Ann. Chem. und Pharm. 160, 65) und Andere darstellten, verhindern will.

Der grösseren Einfachheit halber wählte ich nun zur Chlorirung die von P. und E. Depouilly (Bull. de la Soc. chim. de Paris 1865 IV, 10) angegebene Methode, nur mit der Abänderung, dass ich das Naphtalin mit der für gewisse Grade der Chlorirung berechneten Menge Kaliumchlorat in der Reibschale innig mischte, wobei die für die niedrigste Chlorirungsstufe anzuwendende Menge des letzteren, selbst bei kräftigem Reiben keine Reaction bemerken lässt. Das Ge-