

551. A. Geuther: Zur Geschichte des Diäthylglyoxylsäureäthers und des Diäthylglyoxylsäureamides.

(Eingegangen am 28. November.)

Hr. Pinner hat in Nr. 13 dieser Berichte mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol und Blausäure neben anderen Produkten Diäthylglyoxylsäureäther und Diäthylglyoxylsäureamid entstehen. Er hat aus dem Ersteren mit Hilfe von alkoholischer Kalilösung das Kaliumsalz der Diäthylglyoxylsäure dargestellt und gelegentlich angeführt, dass das Natriumsalz dieser Säure bereits von Fischer und mir 1864 [richtiger 1863]¹⁾ bei der Einwirkung von C_2Cl_4 auf Natriumalkoholat erhalten worden sei. Hr. Pinner hat dabei aber leider vergessen, mit anzuführen, dass auch der Diäthylglyoxylsäureäther und das Diäthylglyoxylsäureamid schon vor 8 Jahren von Schreiber²⁾ aus Dichloressigsäure dargestellt worden sind.

Die Angaben Pinner's im Betreff des Diäthylglyoxylsäureäthers stimmen mit denen Schreiber's überein, sie weichen aber im Betreff des Amides insofern ab, als nach Schreiber der Schmelzpunkt bei $76,5^{\circ}$, nach Pinner bei $81-82^{\circ}$ liegen soll.

Ich erachte diese geschichtliche Klarstellung um so mehr für nöthig, als Pinner und Kraemer schon früher einmal³⁾, nämlich im Jahre 1869, in ihrer betreffenden Publikation anzuführen unterlassen haben, dass bereits 7 Jahre vorher, nämlich 1862, von Alsberg und mir⁴⁾ beträchtliche Mengen von Aldehyd und Acetal im Rohspiritus nachgewiesen worden waren.

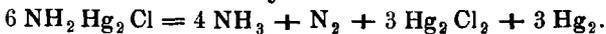
Jena, d. 12. November, 1878.

552. H. Köhler: Notiz über die Bildung von Aethylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Delft.]

(Eingegangen am 15. November.)

Bekanntlich zerfällt das Quecksilberamidochlorür, Hg_2ClNH_2 , welches man als schwarzes Pulver erhält, wenn man Calomel mit Ammoniak schüttelt, beim Erhitzen in Ammoniak, Stickstoff, Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber:



Führt man das Erhitzen in einem Glasrohr aus, durch das ein Strom trockenes Chloräthylgas streicht, so treten alle diese Zersetzungen

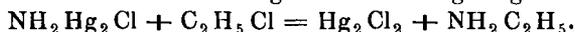
1) Jenaische Zeitschrift für Medicin u. Naturwissenschaften Bd. I, S. 47.

2) Jenaische Zeitschrift für Medicin u. Naturwissenschaften Bd. V, S. 372 und Jahresbericht d. Chemie f. 1870, S. 641.

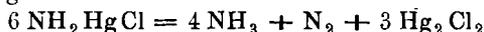
3) Diese Berichte II, 401.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 62.

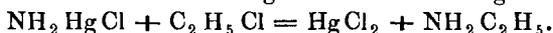
ebenfalls ein; daneben entstehen jedoch auch kleine Mengen von Aethylamin und einem gasförmigen, höchst übelriechenden Körper, der weder von Salzsäure noch von Wasser absorbiert wird. Der beim Eindampfen der Absorptionsflüssigkeit erhaltene, weisse Rückstand wurde über H_2SO_4 vollständig getrocknet und gab beim Erwärmen (nicht Kochen) mit ganz absolutem Alkohol etwa $\frac{1}{3}$ seines Volums an diesen ab. Hierbei zeigte sich, dass Chlorammonium in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich ist, denn die für $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ ausgeführten Chlorbestimmungen fielen in allen Fällen zu hoch aus. Mit KOH gekocht zeigte der alkoholische Rückstand den Geruch nach Aethylamin neben Ammoniak. Ein Theil des Quecksilberamidochlorürs hat sich also wahrscheinlich nach folgender Gleichung umgesetzt:



Zu ganz dem gleichen Resultat gelangte ich bei Anwendung von Quecksilberamidochlorid, NH_2HgCl . Man erhält diese Verbindung bekanntlich als weissen Präcipitat beim Fällen von $HgCl_2$ mit Ammoniak im geringen Ueberschuss. Auch hier entstanden die bekannten Zersetzungsprodukte NH_3 und Hg_2Cl_2 neben wenig Aethylamin, indem gleichzeitig ein weisser, von Salzsäure und Wasser nicht absorbirbarer Rauch entwich. Aus dem im Rohr zurückgebliebenen Calomel liessen sich nicht unbedeutliche Mengen von $HgCl_2$ ausziehen. Neben der Zersetzung durch einfaches Erhitzen:

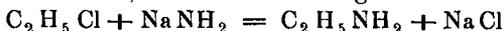


hat daher offenbar auch noch folgende Reaction stattgefunden:



Bei Anwendung von *Mercurius praecipitatus albus* konnte nur äusserst wenig Aethylamin, dagegen massenhaft Ammoniak erhalten werden.

Die Wahrscheinlichkeit lag nahe, dass die Einwirkung des Chloräthyls auf Natriumamid, nach der Gleichung:



glatter verlaufen würde. Indessen haben Beilstein und Geuther¹⁾ in ihren schönen Untersuchungen über das Natriumamid gezeigt, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, indem sie selbst bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, neben viel Ammoniak nur Leuchtgas und Chlor-natrium erhielten.

Durch Einwirkung von trockenem, gasförmigem Ammoniak auf entstehendes Natriumalkoholat ist es mir gelungen, geringe Mengen (bei Anwendung von circa 10g Natrium ungefähr 0.5g) $NH_2C_2H_5 \cdot HCl$ zu erhalten. Der völlig getrocknete Rückstand der zur Absorption vorgelegten Salzsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt, die abfiltrirte Lösung zur Trockene ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CVIII, 88.

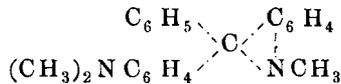
dampft, und das Residuum dieser Lösung wiederholt derselben Behandlung unterworfen. Immerhin jedoch fand ich das erhaltene, salzsaure Aethylamin noch Chlorammonium-haltig, was sich aus der Chlorbestimmung ergab. Es scheint mir, dass die Anwesenheit von $C_2H_5 \cdot NH_3Cl$ neben NH_4Cl die Veranlassung zur Auflösung des letzteren im absoluten Alkohol giebt. Ich werde indessen über die Löslichkeit des Chlorammoniums in Alkohol bei verschiedenen Temperaturen noch Versuche anstellen.

Auch durch Schmelzen von krystallisiertem Natriumäthylat mit Chlorammonium habe ich ungefähr in denselben Mengenverhältnissen $C_2H_5NH_3Cl$ erhalten können; daneben entsteht jedoch noch eine in langen, spiessigen Krystallen sublimirende Verbindung in geringen Mengen, die äusserst zerfliesslich ist und einen unangenehmen Geruch besitzt. Sie erwies sich als stark chlorhaltig und lieferte mit Kalilauge ein gasförmiges, aminartig riechendes Produkt. Während der Einwirkung entweicht fortwährend ein brennbares Gas, das wohl nur aus C_2H_4 bestehen dürfte.

553. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber einige Farbstoffe der Rosanilingruppe.

(Eingegangen am 28. November.)

Im Anschluss an unsere Untersuchung über das Rosanilin haben wir ¹⁾ vor einiger Zeit auch die Bildungsweise und Constitution eines grünen Farbstoffs besprochen, welcher durch Oxydation des aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Tetramethyldiamidotriphenylmethans erhalten wird. Die nahen Beziehungen desselben zum Rosanilin und die Beobachtung, dass bei dem Oxydationsprozess beträchtliche Mengen Ameisensäure als Nebenprodukt entstehen, führten zu der Ansicht, dass hier ebenfalls die für das Rosanilin experimentell nachgewiesene Bindung zwischen einer Stickstoffgruppe und dem Methankohlenstoff des Triphenylmethans stattfindet, wie dies durch die Formel



veranschaulicht wird.

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung ist bald nachher von Hrn. O. Doebner ²⁾ im Zweifel gestellt worden. Derselbe erhielt durch Reduction des aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin dargestellten sog. Malachitgrüns, welches allem Anschein nach identisch

¹⁾ Diese Berichte XI, 1081.

²⁾ Ibid. XI, 1240.