

desshalb vermuthet, weil bei seiner Bildung aus Tropasäure beim Erhitzen eine etwa dem entsprechende Menge von Wasser entweicht und weil er beim Erwärmen mit Kalkhydrat auf 60° wenigstens theilweise in tropasäuren Kalk verwandelt wird. Es ist meines Wissens daher das einzige Entwässerungsprodukt der Tropasäure, welches leicht wieder diese regenerirt, deshalb schreibe ich ihm auch bei der Bildung von Atropin eine gewisse Rolle zu, ohne diese Anschauung für mehr als eine Hypothese zu halten<sup>1)</sup>.

Ich erwähne hier weiter den Tropasäureäther und eine Chlorhydratropasäure. Der erstere entsteht aus tropasäurem Silber und Jodäthyl. Es ist ein unkrystallisirbarer Syrup, dessen Analysen auf die Formel  $C_9 H_7 (C_2 H_5)_2 O_3$  stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	68.0	68.22	68.4
H	7.2	7.15	7.2

Die Chlorhydratropasäure wurde aus Tropasäure durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Eingiessen des Reactionsproduktes in Wasser gewonnen. Das ausgeschiedene Oel erstarrte nach einigen Tagen und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die Chlorhydratropasäure bildet Nadeln, die bei 85° schmelzen, flüchtig sind und dann heftig irritirend auf die Augen wirken. Die Analysen führten zur Formel  $C_9 H_7 Cl O_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
C	58.54	58.90	58.70
H	4.87	4.85	4.80.

Die beiden letzt beschriebenen Körper waren dargestellt worden, um sie zur Bildung von Atropin zu verwerthen. Die betreffenden Versuche werden hier übergangen, da sie kein oder nur ein höchst mangelhaftes Resultat lieferten.

Ich will diese Notizen über das Atropin und seine Derivate nicht schliessen, ohne meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Schuncke meinen freundlichen Dank für seine eifrige Unterstützung zu sagen.

### 230. A. Ladenburg: Ueber das Diisobutylamin.

(Eingegangen am 12. Mai; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, deren Ziel nicht erreicht wurde und deshalb hier auch unerwähnt bleiben mag, habe ich einige Beobachtungen über das Diisobutylamin gemacht, welche von denen Reimer's<sup>2)</sup> abweichen und deshalb hier kurz mitgetheilt werden sollen.

<sup>1)</sup> Auch bin ich mir bewusst, dass die Annahme des Tropids mit der obigen Formel für Tropasäure nicht im Einklang steht.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation, Berlin, 1871.

Das Ausgangsmaterial war zunächst Isobutylalkohol, den ich nach bekannter Methode in Isojodbutyl (Siedepunkt  $118^{\circ}$  —  $120^{\circ}$ ) verwandelte, später benutzte ich Isobutylbromür, das ich von Kahlbaum bezog und dessen Siedepunkt zwischen  $89^{\circ}$  und  $94^{\circ}$  lag. Dasselbe wurde mit alkoholischem Ammoniak 12 Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Das Produkt wurde durch Filtriren vom ausgeschiedenen Bromammonium getrennt, mit Salzsäure neutralisirt und der Alkohol im Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand wurde durch concentrirte Kalilauge zerlegt, die ausgeschiedene Oelschicht abgehoben und über Kali getrocknet. Bei der Destillation desselben gingen etwa gleiche Theile von  $60$  bis  $87^{\circ}$  und von  $125^{\circ}$  bis  $145^{\circ}$  über. Die niedrig siedende Fraction wurde abermals mit Brombutyl auf  $120^{\circ}$  erhitzt und das Produkt wieder wie oben behandelt, wodurch neue Mengen zwischen  $125^{\circ}$  und  $145^{\circ}$  siedender Flüssigkeit, erhalten wurden. Der Versuch diese durch fractionirte Destillation zu reinigen missglückte, die weitere Reinigung geschah deshalb durch salpetrigsaures Kali. Die ganze, das Dibutylamin enthaltende Flüssigkeit wurde unter Kühlung in überschüssige, mässig concentrirte Salzsäure eingegossen und die erhaltene, schwach saure Lösung mit neutraler Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, wodurch das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrte, der wahrscheinlich aus salpetrigsaurem Dibutylamin bestand. Es wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis die schwache Gasentwicklung beendet war und nach dem Erkalten das Oel von der unteren, klaren, wässrigen Schicht getrennt. Aus dieser konnte durch Kali Tributylamin gewonnen werden, von dem weiter unten noch die Rede sein soll.

Das Hauptprodukt der Behandlung mit salpetrigsaurem Kali ist das auf der salzsauren Lösung schwimmende Oel, das Nitrosodibutylin, welches über Chlorcalcium getrocknet und dann der Destillation unterworfen wurde. Fast die ganze Menge siedet unter schwacher Zersetzung zwischen  $213^{\circ}$  und  $218^{\circ}$ . Diese wurde nach dem Versetzen mit wenig Wasser mit gasförmiger Salzsäure behandelt, während sie im Oelbad allmähig bis auf  $110^{\circ}$  erhitzt wurde. Es entsteht eine klare Lösung, welche von der überschüssigen Salzsäure durch Abdampfen befreit und dann unter Abkühlung durch concentrirte Kalilauge gefällt wird. Das ausgeschiedene Dibutylamin wurde abgehoben, über Kali getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt lag zwischen  $135^{\circ}$  und  $140^{\circ}$ . Da Reimer den Siedepunkt  $120^{\circ}$ — $122^{\circ}$  angiebt, so hielt ich mein Produkt, von dem ich etwa 70 g erhalten hatte, für noch nicht rein und habe es daher von Neuem wie oben in Chlorhydrat und dann durch salpetrigsaures Kali in Nitrosodibutylin verwandelt. Der Siedepunkt desselben lag auch diesmal zwischen  $213^{\circ}$  und  $218^{\circ}$ . Bei der Analyse wurden folgende Resultate erzielt:

	Berechn. f. $N_2(C_4H_9)_2O$	Gefunden
C	60.76	60.88
H	11.46	11.90.

Das Nitrosobutylin, welches bisher noch nicht beschrieben wurde, ist eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Es erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon unter  $0^{\circ}$  und siedet unter schwacher Stickoxydentwicklung bei  $213^{\circ}$ — $216^{\circ}$ .

Dasselbe wurde abermals mit gasförmiger Salzsäure zerlegt und aus dem gewonnenen Chlorhydrat durch Kali die Base abgeschieden. Der Siedepunkte der letztern wurde jetzt zwischen  $135^{\circ}$  und  $137^{\circ}$  (nicht corrig.) gefunden. Die Analyse ergab:

	Berechn. f. $(C_4H_9)_2NH$	Gefunden
C	74.44	74.28
H	14.72	14.79
N	10.85	11.21.

Reimer, welcher den Siedepunkt des Dibutylamins zu  $120^{\circ}$  bis  $122^{\circ}$  angiebt, controlirt die Reinheit seines Produkts durch eine Platinbestimmung des Platindoppelsalzes der Base. Ich habe dieses Salz zur Analyse sehr ungeeignet gefunden, denn wenn es auch leicht krystallisirt erhalten werden kann, so ist es doch in Wasser in Alkohol und Aether so leicht löslich, dass es von überschüssigem Platinchlorid nur schwierig zu trennen ist. Sehr bequem aber lässt sich das Golddoppelsalz zur Analyse benutzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in hübschen, gelben, rechtwinkligen Tafeln. Die Goldbestimmung desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
Au	41.95	42.25.

Von dem Tributylamin, das als Nebenprodukt bei der Bereitung des Nitrosodibutylins gewonnen wurde, will ich hier noch angeben, dass es aus seiner salzsauren Lösung durch Kali ausgefällt und nach dem Trocknen durch Destillation gereinigt wurde. Der Siedepunkt lag zwischen  $180^{\circ}$  und  $186^{\circ}$ , nach Reimer zwischen  $177^{\circ}$ — $180^{\circ}$ . Die Analyse ergab:

	Berechn. f. $(C_4H_9)_3N$	Gefunden
C	77.89	77.85
H	14.59	15.10
N	7.56	7.91.

Auch hier erschien das Goldsalz zur Analyse geeigneter als das Platinsalz. Das erstere fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen, wie es scheint amorph aus und lässt sich aus Wasser, dem wenig Alkohol zugesetzt ist, krystallinisch erhalten. Dabei findet jedoch schwache Reduction statt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	27.54	27.49
H	5.10	5.14
Au	37.49	37.27.