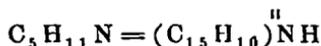


104. A. W. Hofmann, Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen.

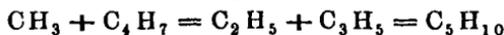
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXLV.]

Vor einigen Jahren habe ich¹⁾ der Gesellschaft eine kleine Arbeit über das Piperidin mitgetheilt.

Aus den schönen Versuchen von Cahours²⁾ weiss man, dass das Piperidin ein secundäres Amin von der Formel



ist. Ich hatte gehofft, durch Behandlung der Base mit Salzsäure bei sehr hoher Temperatur näheren Aufschluss über die Natur der bivalenten Gruppe C_5H_{10} zu erhalten, welche bisher nicht hinreichend erforscht worden ist. Diese konnte sich in sehr mannichfaltiger Weise zusammensetzen; sie konnte beispielsweise



sein, und es war nach den über die Amine der aliphatischen Reihe vorliegenden Versuchen nicht unwahrscheinlich, dass sich die in derselben möglicher Weise enthaltenen Alkoholgruppen in der Form von Chloriden aus dem Piperidin loslösen würden. Auf dem angedeuteten Wege hatte sich indessen das angestrebte Ziel nicht erreichen lassen. Diese Versuche sind seitdem mehrfach mit demselben Ergebnisse wiederholt worden. Auch die trockene Destillation des salzsauren Piperidins hat keinen besseren Erfolg gehabt, das Salz lässt sich ohne erhebliche Zersetzung überdestilliren.

In den letzten Monaten habe ich diese seit mehr als Jahresfrist ruhende Arbeit wieder aufgenommen und bin auf einem anderen Wege dem Ziele um einen Schritt näher gerückt.

Die Versuche, welche ich der Gesellschaft heute mittheilen will, knüpfen an Beobachtungen an, die ich schon vor dreissig Jahren veröffentlicht habe. Gleich nach der Entdeckung der Ammoniumbasen³⁾ habe ich auch die Umbildungen kennen gelehrt, welche diese Körper unter dem Einflusse der Wärme erleiden. Es sei mir gestattet, daran zu erinnern, dass sich das Tetramethylammoniumhydroxyd hierbei in Trimethylamin und Methylalkohol spaltet,

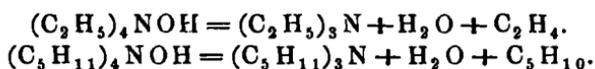


während bei der entsprechenden Zerlegung der Teträthyl- und Tetramylammoniumverbindung, neben der tertiären Aethyl- und Amylbase statt der Alkohole, welche man hätte erwarten können, Wasser und beziehungsweise Aethylen und Amylen auftreten.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte, XII, 984.

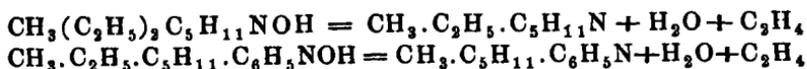
²⁾ Cahours, Ann. chim. phys. [3] XXXVIII, 76.

³⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXXVIII, 263.



Der Nachweis des Aethylens bei dem zuletzt erwähnten Versuche bietet keine Schwierigkeit. Man braucht das sich entwickelnde Gas nur in Bromwasser zu leiten, um alsbald Aethylenbromid zu erhalten, welches man an dem Erstarrungs- und Siedepunkte leicht erkennt. Der in der zuerst erwähnten Reaction gebildete Methylalkohol lässt sich beim Sieden des angesäuerten Destillates entzünden. Es schien aber für den Zweck der vorliegenden Untersuchung von Interesse, den Alkohol schärfer zu charakterisiren. Zu dem Ende wurden 100 g Jodmethyl durch kurze Digestion mit alkoholischem Ammoniak in Tetramethylammoniumjodid verwandelt und das ausgeschiedene Salz, neben kleinen Mengen Ammoniumjodids das gesuchte Jodid enthaltend, in Wasser gelöst und mit Silberoxyd entjodet. Die kaustische Lauge liess beim Abdampfen noch etwas Ammoniak entweichen und lieferte dann bei der Destillation eine Mischung von Trimethylamin und Methylalkohol. Indem man das Trimethylamin mittels Schwefelsäure fixirte und von Neuem destillirte, ging Methylalkohol mit Wasser über, welches durch wasserfreies Kupfersulfat entfernt wurde. Der Methylalkohol wurde nun in Jodmethyl übergeführt und aus letzterem wieder Tetramethylammoniumjodid gewonnen. Das Jodid wurde dann mittels Silberchlorid in das entsprechende Chlorid verwandelt und letzteres in der Form von Platinsalz gefällt. Die Platinbestimmung ergab 35.23 pCt. Platin; das Platinsalz des Tetramethylammoniums verlangt 35.30 pCt. Platin.

Bei meinen zahlreichen Versuchen über die Zerlegung der Ammoniumbasen durch die Wärme wurde noch eine andere Thatsache festgestellt. Wird ein tetralkylirtes Ammoniumhydroxyd erhitzt, welches verschiedene Alkoholgruppen enthält, unter denen die Methylgruppe vorkommt, so treten die Methylgruppen, ganz einerlei, in welcher Reihenfolge sie in das Ammoniak hineingeschoben worden sind, stets in die sich bildende tertiäre Base über, während sich eine der anderen Gruppen in der Form eines Kohlenwasserstoffs aus dem Systeme löst; so entsteht z. B. aus Methyläthylamylammoniumhydroxyd (erhalten durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylamylamin und subsequeute Entjodung des gebildeten Jodids mit Silberoxyd) Methyläthylamylamin und Aethylen, aus Methyläthylamylphenylammoniumhydroxyd (in ganz analoger Weise aus Aethylamylphenylamin erzeugt) Methylamylphenylamin und gleichfalls Aethylen.



Es war also in dem ersten Fall aus dem Diäthylamylamin in dem zweiten Fall aus dem Aethylamylphenylamin eine Aethylgruppe durch die Methylgruppe, wenn man will, verdrängt worden.

Beim Nachdenken über diese Umsetzungen warf sich mir die Frage auf, wie sich wohl die dem Piperidin entsprechende Methylammoniumbase, also das Dimethylpiperidylammoniumhydroxyd unter dem Einflusse der Wärme verhalten würde. Verblieben auch hier die Methylgruppen dem in Aussicht stehenden tertiären Amine, so liess sich erwarten, dass sich wenigstens ein Stück der Gruppe C_5H_{10} in der Form eines Kohlenwasserstoffs aus dem Molecule abspalten werde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, allerdings unter Erscheinungen, welche in keinerlei Weise durch bereits vorliegende Erfahrungen angezeigt waren. Das Piperidin liefert bei der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl neben Trimethylamin einen Kohlenwasserstoff C_5H_8 ; in ähnlicher Weise geht das Coniin in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} über. Ich hoffe der Gesellschaft schon in der Kürze Näheres über diese Umwandlungen des Piperidins und Coniins, bei deren Studium ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. Carl Schotten zu erfreuen gehabt habe, sowie einiger anderer Amine mittheilen zu können.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über einige Punkte der chemischen Dynamik von C. R. Alder-Wright, Rennie und Menke (*Journ. chem. soc.*, Dec. 1880, 757). Fortsetzung früherer Untersuchungen des Hrn. Alder-Wright zum Theil mit andern Mitarbeitern (l. c. Jan. 1878, 1; Dec. 1878, 504; Aug. 1879, 475) über deren Resultate in diesen Berichten (1877 C 2052 b, 1878 C 2143 b, 1879 C 1218 a) einige Mittheilungen gemacht sind. Gegenstand der Untersuchungen ist die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher Metalloxyde unter verschiedenen Umständen reducirt werden. Als Maass dafür wurde anfangs die Temperatur betrachtet, bei welcher die Reduktion merkbar beginnt. Später wurde vollständiger der zeitliche Verlauf der Reduktion in einem Strom reducirender Gase (H_2 oder CO) bei verschiedenen Temperaturen untersucht, so dass die Geschwindigkeit oder der Gesamtbetrag der Reduktion nach gleichen Zeiten ver-