

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|---------|---------|------|
| C ₃₆ | 432 | 76.59 | 76.67 | — |
| H ₇₂ | 72 | 12.76 | 13.06 | — |
| N ₂ | 28 | 4.96 | — | 5.32 |
| O ₂ | 32 | 5.69 | — | — |
| | 564 | 100.00. | | |

Auf das Verhalten dieses Harnstoffes unter dem Einflusse von Säuren komme ich anderen Ortes (vergl. S. 774) zurück.

152. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXII; vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 27. Februar.)

[Vierte Mittheilung.]

Ueber Darstellung der primären Alkylmonamine der aliphatischen Reihe.

Seit Wurtz¹⁾ vor mehr als dreissig Jahren in seiner klassischen Arbeit die ersten Glieder dieser interessanten Körpergruppe kennen lehrte, ist die Darstellung derselben vielfach auf anderem als dem ursprünglich betretenen Wege versucht worden. Es würde allerdings nicht leicht sein, eine einfachere und elegantere Umbildung zu ersinnen als diejenige, welche dieser Arbeit als Ausgangspunkt gedient hat. Die reinen Isocyansäure- und Isoeyanursäureäther verwandeln sich unter dem Einflusse der Alkalien glatt in die entsprechenden Amine, welche man auf diese Weise alsbald im Zustande der Reinheit erhält. Allein, wer sich mit der Darstellung der Cyansäureäther beschäftigt hat, wird gefunden haben, dass diese keineswegs eine ganz leichte Aufgabe ist, dass sie in der That nur bei Anwendung möglichst reiner Materialien in befriedigender Weise gelingt. Sucht man irgendwo abzukürzen und zu vereinfachen, so wird einerseits die Ausbeute erheblich verringert, andererseits werden Verunreinigungen in das Product eingeführt. Neben Ammoniak sind den gesuchten Aminen höher gegliederte Basen beigemischt, eine Thatsache, auf welche zunächst de Silva²⁾ bei Verwerthung der Wurtz'schen Reaction in der Amylreihe aufmerksam gemacht hat, und welche zumal auch

¹⁾ Wurtz, Compt. rend. XXVIII, 223.

²⁾ de Silva, Compt. rend. LXIV, 299.

von Hrn Dr. Bannow¹⁾, der Operationen dieser Art in grösserem Maassstabe vielleicht als irgend ein anderer Chemiker auszuführen Gelegenheit hatte, constatirt worden ist.

Bald nach der Wurtz'schen Entdeckung war ich²⁾ so glücklich, eine Reaction aufzufinden, welche nicht nur gestattete, die primären Amine zu erzeugen, sondern auch alsbald drei neue Gruppen von Verbindungen, die secundären und tertiären Amine und die Ammoniumbasen, kennen lehrte. Das Studium des Verhaltens des Ammoniaks unter dem Einflusse der Alkoholbromide und -jodide hat wesentlich dazu beigetragen, die Auffassung des Amoniaks als Prototypen einer fast endlosen Reihe mannichfaltigster Verbindungen anzubahnen, und in dieser Beziehung hat es der Wissenschaft einige Dienste geleistet. Allein für die Darstellung der einzelnen Amine, zumal aber der primären Amine, besitzt die angeführte Reaction nur beschränkte Vortheile. Der Umstand, dass in der Regel keineswegs ausschliesslich nur die primären, sondern gleichzeitig die secundären und tertiären, oft die quartären Verbindungen entstehen, und dass sich oft, z. B. in der Methylreihe, gerade diese quartären Verbindungen mit Vorliebe bilden, — von dem unter allen Umständen auftretenden Ammoniaksalze nicht zu sprechen, — beeinträchtigt die Verwerthung dieser Reaction für die Darstellung reiner primärer Amine.

Später ist die Einwirkung des Ammoniaks auf andere Aether, Chlorwasserstoffäther, Salpetersäureäther, Schwefeligsäureäther u. s. w., zur Erzeugung der Aminbasen vorgeschlagen worden, allein diese Methoden bieten keinerlei Vortheile vor der auf Einwirkung der Brom- und Jodverbindungen beruhenden; stets bilden sich mehrere Amine, und es sind zeitraubende und doch nicht immer zum Ziele führende Trennungsprocesse geboten.

Die Darstellung der Amine aus den Cyansäureäthern sowohl als aus dem Ammoniak durch Wechselwirkung mit den verschiedenen Aethern bedingt überdiess, dass der betreffende Alkohol zur Verfügung stehe, was nicht in allen Reihen der Fall ist.

Unter diesen Umständen wurde die Beobachtung von Mendius³⁾, dass die Nitrile durch Wasserstoff in *condicione nascendi* in die entsprechenden primären Amine verwandelt werden, von den Chemikern mit grossem Interesse begrüsst. Hier war die Möglichkeit gegeben, die in den meisten Fällen zugänglicheren Säuren als Ausgangspunkte zu nehmen; überdiess war die Bildung secundärer und tertiärer Amine ausgeschlossen; das gesuchte primäre Amin konnte in der That nur mit Ammoniak, welches sich aus den Nitrilen zurückzubilden vermag, verun-

¹⁾ Bannow, Privatmittheilung.

²⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIII, 91.

³⁾ Mendius, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 129.

reinhaltig sein. Es schien also endlich ein einfacher Weg für die Gewinnung der primären Monamine angezeigt. Aber auch das Reductionsverfahren ist kein den Anforderungen an eine gute Darstellungsmethode entsprechender Process. Ganz abgesehen von der Umständlichkeit der Gewinnung der Nitrile geht die Reduction dieser Körper nur langsam und schwierig und unter sehr erheblichen Verlusten von Statten. Ein grosser Theil des Nitrils wird durch Wasserfixirung in das Ammoniumsalz der Säure zurückverwandelt, welches für die Aminbildung verloren geht.

Noch verdienen die Isonitrile als Quelle primärer Amine genannt zu werden. Ich¹⁾ habe gezeigt, dass diese Verbindungen, gegen Alkalien beständig, bei der Behandlung mit Säuren alsbald in Ameisensäure und die entsprechenden primären Monamine übergehen, und da man nach dem von Gautier²⁾ verbesserten Meyer'schen Verfahren³⁾ die Isonitrile durch Einwirkung der Alkyljodide auf Cyansilber erhalten kann, diese Körper sich auch bei der Darstellung der Nitrile aus Alkylsulfaten und Cyankalium als Nebenproducte bilden, so liegt hier ein Verfahren vor, von den Alkyljodiden aus zu reinen primären Monaminen zu gelangen. Aber auch dieses Verfahren ist kostspielig und wenig ergiebig und ist nur in vereinzelt Fällen verwerthet worden⁴⁾.

Und was von den allgemeinen Darstellungsmethoden der primären Monamine gilt, das bewahrheitet sich auch für die speciellen Prozesse, welche für die Gewinnung einzelner derselben vorgeschlagen worden sind. Die Reduction des Chlorpicrins liefert nur eine mässige Ausbeute an Methylamin, und die Abscheidung desselben im reinen Zustande aus dem Gemenge von Basen, die durch Destillation der Melassenrückstände erhalten werden, ist gleichfalls mit Schwierigkeiten verbunden, welche kaum gestatten, diese im übrigen reichliche Methylaminquelle zu verwerthen.

1) Hofmann, Monatsber. der Berl. Acad. 1867, 650.

2) Gautier, Compt. rend. LXV, 468, 862.

3) E. Meyer, J. pr. Chem. LXVIII, 279.

4) Linnemann (Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 532) hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass eine die beiden Cyanide des Aethyls enthaltende Flüssigkeit bei der Behandlung mit Säure, statt des erwarteten reinen Aethylamins, ein Gemenge von Mono-, Di- und Triäthylamin lieferte. Waren das secundäre und tertiäre Amin in diesem Falle aus dem Isonitril entstanden? Ebenso theilt Siersch (Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 263) mit, dass bei der Darstellung von Isobutyronitril durch Destillation von Jodisopropyl mit Cyankalium ein isonitrilhaltiges Product erhalten worden sei, welches nach der Behandlung mit Säuren neben Isopropylamin auch Diisopropylamin enthalten habe. Diese Beobachtungen bedürfen noch einer näheren Aufklärung.

Die vorstehenden Bemerkungen deuten zur Genüge an, wie wünschenswerth eine bequeme Darstellungsmethode der primären Monamine der aliphatischen Reihe immer noch erscheint. Auch habe ich, nachdem ich mit dem Uebergange der Amide, unter dem Einflusse des Broms, in Harnstoffe bekannt geworden war, nicht aufgehört, eine solche Darstellungsmethode anzustreben. Es standen auch hier die leicht zugänglichen Säuren als verführerisches Ausgangsmaterial zur Verfügung, und wenn die Säuren schon an sich im Allgemeinen ziemlich leicht im reinen Zustande zu erhalten sind, so war in der Umwandlung derselben in krystallisirbare Monamide von constantem Schmelzpunkte ein additionelles Moment der Reinigung gegeben.

Im Folgenden sei es mir gestattet, eine Reihe von Versuchen über die Darstellung der primären Monamine aus den Säureamiden mitzuthemen. Es schien angezeigt, die Ergebnisse derselben etwas umständlicher darzulegen, weil die Erzielung grosser Ausbeuten wesentlich davon abhängt, dass die durch mehrfache Versuche festgestellten Bedingungen möglichst scharf eingehalten werden.

Methylamin.

Der Darstellung des Monobromamids aus Acetamid und seiner Ueberführung in Methylamin ist bereits früher gedacht worden (vergl. S. 408). Will man sich dieser Reaction bedienen, um grössere Mengen Methylamin darzustellen, so kann man von der Isolirung des Monobromamids, ohne die Ausbeute an Base zu beeinträchtigen, Abstand nehmen. Es genügt, die Mischung von Acetamid und Brom (1 Mol. Amid in 1 Mol. Brom) in der Kälte mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat, — eine 10 procentige eignet sich vortrefflich, — bis zur Gelbfärbung zu versetzen. Die Lösung enthält nunmehr neben Bromkalium das Monobromamid; zur Umwandlung desselben in Amin dient eine abgemessene Menge Kalilauge von etwa 30 pCt. (3 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. Amid). Nachdem diese Lauge in einer tubulirten Retorte auf 60 — 70° erwärmt worden ist, lässt man die Lösung des Bromamids in langsamem Strahle durch eine Trichterröhre einfließen, indem man Sorge trägt, dass die durch die Reaction bedingte Erwärmung die angegebenen Grenzen nicht wesentlich übersteige. Die Mischung wird bei dieser Temperatur digerirt, bis sie vollkommen entfärbt ist, eine Erscheinung, die in der Regel nach 10—15 Minuten eintritt. Die Flüssigkeit enthält nun kein Bromamid mehr, dessen Abwesenheit überdies daran erkannt wird, dass ein Tropfen, mit Salzsäure versetzt, sich nicht mehr durch Bromausscheidung gelb färbt. Die Umwandlung wird überdies durch die gleichzeitige Entwicklung von Kohlensäure bezeugt. Es bleibt nunmehr nur noch übrig, das in der Flüssigkeit bereits vorhandene Methylamin auszutreiben. Dies geschieht zweckmässig durch Erhitzen der Retorte über freiem Feuer und Auffangen des alkalischen

Destillates in reiner Salzsäure. Durch Verdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockene wird das salzsaure Methylamin als krystallinische Masse erhalten.

In einer ganzen Reihe von Versuchen, in denen die Menge des angewendeten Acetamids sich von 10 bis zu 500 g steigerte, wurde im Durchschnitte eine Quantität Salz erhalten, welche dem Gewichte des verbrauchten Acetamids ungefähr gleichkam. Dies entspricht aber 87 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das salzsaure Methylamin, welches auf diese Weise gewonnen wird, ist nicht absolut rein; es enthält etwas Salmiak, welchen man alsbald erkennt, wenn das Salz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird; der Salmiak bleibt als solcher ungelöst zurück. Die Menge desselben kann sich bis zu 5 pCt. der erhaltenen Chlorhydrate steigern. Dagegen ist das Methylamin absolut frei von secundärem und tertiärem Amine. Es sind mannichfache Versuche gemacht worden, die Ammoniakbildung zu verhindern, ohne dass jedoch ein befriedigendes Ergebniss erzielt worden wäre. Neben der Ueberführung des Acetamids in Methylamin vollzieht sich gleichzeitig eine Reihe von Nebenreactionen, welche zu vermeiden bisher nicht gelungen ist. Worin diese bestehen, lässt sich leicht überblicken. Bei der Beschreibung des Monobromamids (vergl. S. 412) ist bereits erwähnt worden, dass dasselbe schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung unter Entwicklung von Brom methylirten Acetylharstoff liefere. Auch in alkalischer Lösung erleidet ein Theil des Monobromamids diese Umbildung, und es werden mithin im weiteren Verlaufe der Reaction die letzten Spaltungsproducte dieses Harnstoffs, einerseits Methylamin und Kohlensäure, andererseits Ammoniak und Essigsäure, auftreten müssen. Die beiden letzteren sind bereits eine Quelle des Verlustes. Aber auch das als complementärer Begleiter des Harnstoffs auftretende Brom beeinträchtigt seinerseits die Ausbeute an Methylamin. Ein kleiner Theil der Base wird durch dieses Brom in Bromderivate des Methans und in Stickstoff verwandelt, welchen letzteren man in der That während der ersten Phase der Digestion in der Flüssigkeit aufperlen sieht. Von den Bromderivaten des Methans giebt sich zunächst das Bromoform durch seinen Geruch und mitunter durch Ausscheidung von Tröpfchen zu erkennen; aber dasselbe wirkt auch alsbald auf das in der Flüssigkeit vorhandene Methylamin, welches in Gegenwart des Alkalis in Isonitril verwandelt wird. Der Geruch desselben während der ersten Stadien der Destillation ist unverkennbar. Das Isonitril wird allerdings bei der Berührung mit Säure wieder zersetzt, allein nur die Hälfte des zu seiner Bildung verwendeten Methylamins wird auf diese Weise wieder gewonnen, die andere Hälfte geht in der Form von Ameisensäure verloren. Auch das letzte Bromsubstitut des Methans, der vor nicht langer Zeit von Groves entdeckte Tetrabromkohlenstoff, wird gelegentlich gebildet. Nicht selten bedecken

die schönen Nadeln dieses Körpers als glänzendes Netzwerk den Hals der Retorte, bis sie von den Wasserdämpfen in die Vorlage gespült werden. Sie lassen sich unschwer durch den camphorartigen Geruch und durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (92°) erkennen. Noch verdient aber unter den Producten dieser proteusartig gestalteten Reaction eine Substanz genannt zu werden, welche sich durch einen furchtbar stechenden, aber von dem des Methylcyanats vollkommen verschiedenen, Geruch auszeichnet. Sie bildet sich zumal in erheblicher Menge, wenn die Einwirkung des Alkalis etwas stürmisch verlaufen ist, wobei sie sich mitunter in braunen Oeltröpfchen ausscheidet, welche ziemlich lange mit Wasser in Berührung bleiben können, ohne sich zu zersetzen. Dieser Körper, auf den ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde, ist ein methylierter Bromstickstoff von der Formel:

$$(\text{CH}_3)\text{NBr}_2.^1)$$

Mit Salzsäure in Berührung gebracht, verwandelt sich diese Substanz allmählich wieder in Methylamin, so dass ihre vorübergehende Bildung die Ausbeute an Base nicht beeinträchtigt. Die wirklichen, einen Verlust von 10 bis 15 pCt. bedingenden, Nebenproducte der Reaction sind demnach Stickstoff, Ammoniak, Essigsäure, Ameisensäure, Bromoform und Bromkohlenstoff.

Noch mögen hier einige Versuche erwähnt werden, welche allerdings ausgeführt wurden, als ein klarer Einblick in den Mechanismus der Aminbildung noch nicht erlangt worden war.

In der Erwartung, dass sich Dimethylamin bilden könne, wurde eine Mischung von Methylacetamid und Brom mit Alkali behandelt. Es wurde aber nur Monomethylamin erhalten. Die Analyse des Platinsalzes, welches im Uebrigen mit dem des Dimethylamins schon in der äusseren Erscheinung nicht verwechselt werden kann, ergab 41.37 pCt. Platin; die Theorie verlangt 41.56 pCt. Offenbar erfolgt auch in diesem Falle in erster Linie die Bildung von Methylcyanat, indem sich wahrscheinlich Brommethyl oder vielleicht selbst Methylalkohol statt der bei dem Acetamid auftretenden Bromwasserstoffsäure abspaltet.

In ähnlicher Weise und aus demselben Grunde wurde auch kein Dimethylamin sondern nur Methylamin gewonnen, als man eine Mischung von Acetamid und Brom, statt mit Natriumhydrat, mit Natriummethylat behandelte.

Aethylamin.

Für die Darstellung dieses Amins aus dem Propionamid gilt Alles, was für die Gewinnung des Methylamins aus Acetamid gesagt worden ist. Das gewonnene Aethylamin wurde durch die Analyse des Platinsalzes identificirt. Die Theorie verlangt 39.24 pCt. Platin, gefunden wurden 39.41 pCt. Es verdient indessen darauf aufmerksam ge-

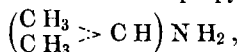
¹⁾ Derselbe Körper entsteht quantitativ durch Einwirkung von Brom und Alkali auf salzsaures Methylamin.

macht zu werden, dass, wenn man die Mischung von Propionamid und Brom mit einer 10 procentigen Alkalilösung behandelt, wie dies für die entsprechende Operation behufs Umwandlung des Acetamids in Methylamin angegeben worden ist, des Oefteren Ausscheidung eines ölartigen Zwischenproductes erfolgt (vergl. S. 754), welches den weiteren Verlauf der Reaction stören kann. Diese Ausscheidung lässt sich jedoch vermeiden, indem man statt der 10procentigen eine 5procentige Kalilauge in Anwendung bringt. Indessen ist eine Mischung, bei welcher Oelausscheidung stattgefunden hat, für die Darstellung des Aethylamins nicht unbrauchbar geworden, obwohl die Ausbeute etwas verringert wird. Diese beträgt bei gutgeleiteter Operation, wie bei dem Methylamin, zwischen 80 und 90 pCt. Auch das gewonnene Aethylaminsalz kann kleine Mengen von Salmiak enthalten. An Anläufen, das Aethylamin alsbald chemisch rein zu halten, hat es nicht gefehlt; aber auch hier hat dies nicht gelingen wollen. Bemerken will ich noch, dass man, von der Vorstellung ausgehend, durch Mässigung der Reaction könne die Ammoniakbildung verhindert werden, in einem Versuche die Lösung des Bromamids tropfenweise in das Alkali fliessen liess, so dass die Mischung einen ganzen Tag in Anspruch nahm; ganz wider Erwarten wurde in diesem Versuche das Ammoniak in überwiegender Menge gebildet.

Im Allgemeinen geht die Aethylaminbildung noch leichter von Statten als die des Methylamins. Es verdient bemerkt zu werden, dass auch hier keine Spur von secundärem oder tertiärem Amine auftritt. Es ist dies überhaupt ein Vortheil der neuen Reaction, welcher nicht hoch genug zu veranschlagen ist.

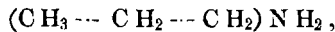
Propylamine.

Isopropylamin. Lässt man die Lösung von 1 Mol. Isobuttersäureamid in 1 Mol. Brom in einen Ueberschuss von auf 60° erwärmter, 10procentiger Alkalilösung einfliessen, indem man für alsbaldige Mischung Sorge trägt, so wird die Flüssigkeit schnell entfärbt und braucht nunmehr nur noch destillirt zu werden, um erhebliche Mengen von Isopropylamin zu liefern. Die Ausbeute an Amin ist indessen etwas geringer als in den vorhergehenden Reihen; sie beträgt zwischen 60 und 70° Procent der theoretischen. Auch in diesem Falle hat sich die Bildung von Ammoniak nicht ganz vermeiden lassen, dessen Abscheidung in der Form von Salmiak jedoch durch die ausserordentliche Löslichkeit des salzsauren Propylamins in kaltem absoluten Alkohol sehr wesentlich erleichtert wird. Die Zusammensetzung des gebildeten Amins ergab sich aus der Analyse des Platinsalzes. Der Versuch lieferte 37.27 pCt., die Theorie verlangt 37.16 pCt. Platin. Dass hier in der That das Isopropylamin,



vorlag, wurde noch besonders durch die Siedepunktsbestimmung festgestellt. Die wasserfreie Base siedete bis zum letzten Tropfen zwischen 31° und 32° . Der Siedepunkt wird von Gautier¹⁾ zwischen 31 und 32.5° , von Siersch²⁾ zu 31.5° angegeben. Es verdient bemerkt zu werden, dass Amine von so niedrigem Siedepunkte, wie der des Isopropylamins, sich leichter durch gepulverten Aetzbaryt als durch metallisches Natrium vollständig entwässern lassen.

Propylamin (normales) wird aus dem Amide der normalen Buttersäure gerade so dargestellt, wie das Isopropylamin aus dem Isobutyramid. Die Reaction geht indessen noch leichter von Statten, die Ausbeute ist erheblicher (zwischen 80 und 90 pCt. der theoretischen) und die Bildung von Ammoniak tritt mehr und mehr zurück. Bei der Analyse des Platinsalzes, welches etwas weniger löslich ist als das Salz des Isopropylamins, wurden 37.12 pCt. Platin erhalten; die Theorie verlangt 37.16 pCt. Dass man es mit dem normalen Propylamin,



zu thun hatte, erhellt aus der Bestimmung des Siedepunkts, welcher bei Anwendung von 20 g Base zwischen 47 — 48° gefunden wurde. Mendius³⁾ giebt den Siedepunkt des aus Cyanäthyl dargestellten Propylamins, — er arbeitete mit 9 g, — zu 49.7° an.

Isobutylamin.

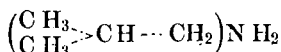
Von den verschiedenen Valeriansäuren ist nur die gewöhnliche, durch Oxydation von Gährungsamylalkohol erhaltene, also die Isopropylessigsäure, in Untersuchung genommen worden. Das von dieser Säure abstammende Valeramid verhält sich gegen Brom und Alkali wie das Amid der normalen Buttersäure. Die Ausbeute an Isobutylamin beträgt 90 pCt. der theoretischen. Bemerkenswerth ist, dass hier neben der Aminbase kein Ammoniak mehr auftritt; statt seiner zeigen sich auf dem alkalischen Rückstande nach Vollendung der Destillation Oeltropfen, welche beim Erkalten zu Krystallen des isobutylirten Valerylharnstoffs (vergl. S. 758) erstarren. Dieser, sowie die Harnstoffe der höheren Reihen im Allgemeinen, unterscheidet sich von seinen niederen Homologen durch eine ungleich höhere Widerstandsfähigkeit gegen die Alkalien, und diesem Umstande ist es offenbar zuzuschreiben, dass die Amine in dieser Reihe sowohl als in sämmtlichen höheren nicht mehr mit Ammoniak verunreinigt sind. Das aus dem Valeramid gewonnene Isobutylamin wurde durch eine

¹⁾ Gautier, Compt. rend. LXVII, 723.

²⁾ Siersch, Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 263.

³⁾ Mendius, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 136.

Platinbestimmung identificirt. Theoretische Platinprocente 35.30; Versuchsprocente 35.21. Dass es das Isobutylamin



war, welches sich gebildet hatte, ergibt sich aus der Bestimmung des Siedepunkts, der zwischen 65 und 67° gefunden wurde. Die aus dem Cyanate des Isobutylalkohols gewonnene Base siedet nach Wurtz ¹⁾ zwischen 69 und 70°, nach Linnemann ²⁾ zwischen 65.8 und 68.3°. Der Siedepunkt der aus Isobutylbromid dargestellten liegt nach Reimer ³⁾ zwischen 62 und 65°; ich selbst ⁴⁾ habe den Siedepunkt des Isobutylamins sowohl aus Isobutyljodür als aus Isobutylecyanat zu 65.5° gefunden.

Amylamine.

Von den zahlreichen Capronsäuren, welche die Untersuchungen der letzten Jahre kennen gelehrt haben, sind nur zwei in den Kreis dieser Untersuchung gezogen worden, nämlich die normale (Gährungs-capronsäure) und die aus dem gewöhnlichen Cyanamyl entstehende (Isocapronsäure oder Isobutylelessigsäure). Was die Gewinnung der Amylamine aus den Amidn dieser beiden Säuren anlangt, so braucht nur auf das für die Darstellung der Propylamine und des Isobutylamins Gesagte verwiesen zu werden. Die Ausbeute an Aminbasen beträgt in beiden Fällen 88 pCt. der theoretischen.

Amylamin, normales. Diese bisher noch nicht beobachtete, aus dem normalen Capronamid entstehende Verbindung unterscheidet sich von den beiden bekannten Amylaminen durch ihren höheren Siedepunkt. Während das gewöhnliche Amylamin (aus dem Cyanate oder den Halogenverbindungen des Gährungsamylalkohols dargestellt) bei 95—96°, das sogenannte Isoamylamin oder Pseudoamylamin (aus Amylen gewonnen) bei 78.5° siedet, zeigt sich der Siedepunkt der neuen Aminbase absolut constant bei 103°. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Die Theorie verlangt 33.61 pCt. Platin, gefunden wurden 33.40.

Amylamin, gewöhnliches (isobutylirtes Methylamin). Das Amid der Isocapronsäure (Isobutylelessigsäure) liefert die ursprünglich von Wurtz aus dem Cyanate des Gährungsamylalkohols dargestellte, später von mir selbst aus dem Bromamyl und endlich von Mendius aus dem Valeronitril gewonnene Aminbase. Der Siedepunkt dieses Amylanins ist

¹⁾ Wurtz, Ann. chim. et phys. [3] XLII, 129.

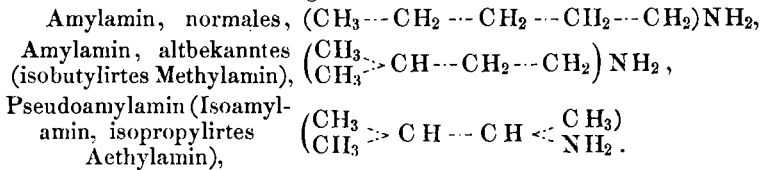
²⁾ Linnemann, Ann. Chem. Pharm. CLXII, 24.

³⁾ Reimer, diese Berichte IV, 756.

⁴⁾ Hofmann, diese Berichte VIII, 512.

von Wurtz¹⁾ und de Silva²⁾ zu 95^o, von Brazier und Gosleth³⁾ zu 93^o angegeben. Die aus dem Isocapronamid dargestellte Base siedete zwischen 95 und 96^o. Ihre Zusammensetzung ergab sich aus der Analyse des Platinsalzes: gefunden 33.40 pCt. Platin, berechnet 33.61 pCt.

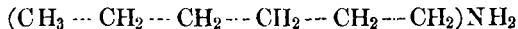
Man kennt also jetzt drei primäre Amine der Amylreihe, deren verschiedene Structur aus folgenden Formeln erhellt:



Sextylamin.

Zur Darstellung dieser Base wurde das Amid der aus dem Oenanthol gewonnenen Oenanthylsäure benutzt, welche gewöhnlich als die normale Säure der Septanreihe aufgefasst wird. Das Sextylamin wird noch immer in reichlicher Menge erhalten; die Ausbeute, etwa 70 pCt. der theoretischen, beginnt sich indessen doch schon zu verringern, indem sich zu den bei dem Methylamin bereits näher betrachteten Verlusten noch ein weiterer hinzugesellt, welcher durch Abspaltung von Wasser und Bildung des normalen Nitrils aus dem Amide bedingt wird. Die aus dem Oenanthylamid dargestellte Base siedete zwischen 128 und 130^o. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Berechnete Platinprocente 32.08, gefundene 31.81.

Wenn die Auffassung, nach welcher die Oenanthylsäure als normale gilt, die richtige ist, so muss das hier vorliegende Amin das normale



sein. Diese Base ist bereits von Pelouze und Cahours⁴⁾ gelegentlich ihrer grossen Arbeit über die Kohlenwasserstoffe des Petroleums dargestellt worden. Die genannten Forscher geben allerdings den Siedepunkt des aus dem Sextan des Petroleums abgeleiteten Amins etwas niedriger, nämlich zwischen 124—128^o, an; im Uebrigen stimmt die Beschreibung, welche sie von ihrer Base liefern, mit den Eigenschaften der aus dem Oenanthylamid gewonnenen überein, so dass an der Identität der auf so verschiedenen Wegen erzeugten Körper wohl nicht gezweifelt werden kann, und es würde somit, vorausgesetzt, dass das aus dem Sextan entstandene ein normales Amin ist, auch ein Rückschluss auf die normale Constitution der Oenanthylsäure gestattet sein.

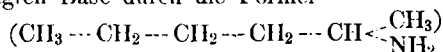
¹⁾ Wurtz, Ann. chim. phys. [3] XXX, 447.

²⁾ de Silva, Compt. rend. LXIV, 209.

³⁾ Brazier und Gosleth, Ann. Chem. Pharm. LXXXV, 253.

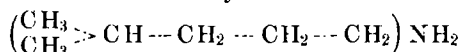
⁴⁾ Pelouze und Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 295.

Jedenfalls ist die aus dem Amide der letztgenannten Säure entstandene Base von dem Sextylamin verschieden, welches Uppenkamp¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf das β -Sextyljodid gewonnen hat, indem er das primäre Amin aus dem Gemenge der entstandenen Basen in der Form von Senföl abschied. Das so erhaltene Amin siedet schon bei 116°, also 12—14 Grade niedriger als das dem Oenanthylamid entstammende. Da das aus dem Mannit gewonnene Jodid, mit welchem Uppenkamp arbeitete, das secundäre ist, so muss die Structur der aus ihm erzeugten Base durch die Formel



ausgedrückt werden.

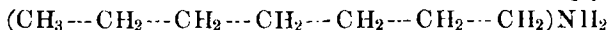
Es ist auch noch ein Isosextylamin



bekannt, welches Rossi²⁾ aus dem von dem gewöhnlichen Cyanamid sich ableitenden Sextylalkohol dargestellt hat. Die Eigenschaften dieses Körpers sind aber nicht näher angegeben worden.

Septylamin.

Das zur Erzeugung der Base verwendete Amid entsprach der durch Oxydation des höher siedenden Fuselöls erhaltenen Octoxylsäure (Caprylsäure). Bei der Darstellung desamins ist möglichst verdünnte (5procentige) Lauge zu verwenden, aber gleichwohl wird die Ausbeute wesentlich durch Bildung von Nitril vermindert, welches in diesem Prozesse weit reichlicher auftritt als in der vorhergehenden Reihe. Die Ausbeute betrug nicht mehr als 30 pCt. der theoretischen. Das aus dem Octoxylamid gewonnene Septylamin siedet bei 153—155°. Zur Feststellung der Zusammensetzung desselben wurde das Platinsalz analysirt, welches 30.68 pCt. Platin verlangt; gefunden wurden 30.42. Wenn die angewandte Octoxylsäure, wie allgemein angenommen wird, die normale ist, so hat man es hier mit dem normalen Septylamin



zu thun.

Es verdient bemerkt zu werden, dass Septylamine bereits von verschiedener Seite dargestellt worden sind, so von Petersen³⁾, welcher zur Erzeugung seiner Base den aus Ricinusöl gewonnenen Alkohol verwendete. Der Siedepunkt diesesamins ist nicht angegeben. Pelouze und Cahours⁴⁾ und ebenso Schorlemmer⁵⁾ haben das Septylamin

1) Uppenkamp, diese Berichte VIII, 55.

2) Rossi, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 181.

3) Petersen, Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 74.

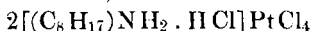
4) Pelouze und Cahours, Ann. chim. phys. [4] I, 5.

5) Schorlemmer, J. Chem. Soc. XVI, 221.

aus dem Septan des Petroleums dargestellt. Erstere geben den Siedepunkt der Base zu 142—148, Letzterer zu 145—147^o an. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob die aus dem Octoxylamid gewonnene Base, trotz des beobachteten höheren Siedepunktes, mit dem Septylamin des Petroleums identisch ist oder nicht.

Octylamin.

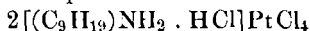
Das Nonoxylamid, aus der dem Ricinusöl entstammenden Nonoxylsäure dargestellt, verhält sich gegen Brom und Alkali genau wie das Octoxylamid, nur wird die Ausbeute an Amin durch vermehrte Nitrilbildung noch weiter herabgedrückt. Es verlohnt sich deshalb, die Base aus dem leicht darstellbaren Octylnonoxylharnstoff durch Digestion mit concentrirter Salzsäure zu gewinnen. Der Siedepunkt des gebildeten Octylamins liegt zwischen 171 und 174^o. Die Analyse des Platinsalzes ergab 29.31 pCt. Platin; der Formel



entsprechen 29.40 pCt.

Nonylamin.

Das Amid, aus welchem diese Base dargestellt worden ist, gehört der durch Oxydation des höher siedenden Fuselöls erhaltenen Decoxylsäure (Caprinsäure) an. Die Nitrilbildung tritt in dieser Reihe noch mehr in den Vordergrund, und die Ausbeute an Nonylamin ist noch geringer als die an Octylbase. Die im Wasser schon ziemlich schwer lösliche Flüssigkeit siedet gegen 195^o; diese Zahl macht eben keinen Anspruch auf Genauigkeit, da die Menge der zur Siedepunktsbestimmung verwendeten Base nur sehr gering war. Bei der Analyse des Platinsalzes wurden 28.20 pCt. Platin erhalten. Die Formel



verlangt 28.22 pCt. Platin. Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass Pelouze und Cahours¹⁾ im Laufe ihrer grossen Untersuchung über das Steinöl auch das Nonylamin (Pelargylamin) aus dem Petroleumnanon dargestellt haben. Sie fanden den Siedepunkt dieser Base zwischen 190 und 192^o.

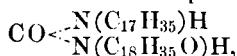
Um auch noch das Amid einer Säure von möglichst hohem Moleculargewichte nach dem neuen Verfahren in ein Amin überzuführen, wurde schliesslich die Stearinsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Septdecylamin.

Noch eben erst habe ich erwähnt, dass schon das Amid der zehnten Reihe nur eine spärliche Ausbeute an Amin liefert. In der achtzehnten Reihe ist es nicht mehr gelungen, das Amid direct, also

¹⁾ Pelouze und Cahours, loc. cit. supra.

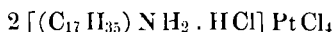
durch Behandlung mit Brom und Alkali, in Amin überzuführen. Dagegen erhält man das Septdecylamin aus dem in dem vorhergehenden Aufsätze (vergl. S. 761) beschriebenen Septdecylstearylharstoffe



sowohl durch Schmelzen mit Alkali als auch durch Einschluss mit concentrirter Salzsäure bei 200°. Für die Untersuchung ist es zumal nach dem letztgenannten Verfahren gewonnen worden.

Das beim Erkalten der Röhren erstarrte Reactionsproduct, ein Gemenge von salzsaurem Septdecylamin, Stearamid und Stearinsäure, wurde zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung fällt Platinchlorid das Platinsalz des Septdecylamins in gelben Krystallfittern, während Säure und Amid in Lösung bleiben. Um jede Spur etwa noch anhaftender Säure oder Amids zu entfernen, wurde das Platinsalz nochmals mit Alkohol ausgekocht.

Der Formel



gehören folgende Werthe an:

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|
| C ₃₄ | 408 | 44.25 | 44.46 | — | — |
| H ₇₆ | 76 | 8.24 | 8.35 | — | — |
| N ₂ | 28 | 3.04 | — | — | — |
| Pt | 197 | 21.37 | — | 21.20 | 21.45 |
| Cl ₆ | 213 | 23.10 | — | — | — |
| | 922 | 100.00 | | | |

Um das Amin zu gewinnen, wurde das Platinsalz in Alkohol suspendirt und das Platin durch metallisches Natrium gefällt. Beim Abdampfen der filtrirten Lösung bleibt das Septdecylamin in Gestalt einer fettartigen Masse zurück, welche durch Zerreiben mit Wasser von dem anhängenden Alkali getrennt wird. Diese Base ist vollkommen geruchlos, mit Wasserdampf lässt sie sich nicht mehr verflüchtigen, sie destillirt aber bei sehr hoher Temperatur unzersetzt. In Wasser ist sie so völlig unlöslich, dass das mit ihr in Berührung befindliche nicht die geringste alkalische Reaction zeigt. Diese kommt aber alsbald stark ausgesprochen zur Geltung, wenn man die Base in Alkohol löst. Auch die Verbindungen des Septdecylamins, soweit ich sie untersucht habe, zumal das Chlorhydrat, sind in Wasser vollkommen unlöslich, lösen sich aber in Alkohol auf.

Mit den Versuchen über das Septdecylamin, welches eine genauere Erforschung verdient, als ihm bisher zu Theil geworden ist, gelangt meine Arbeit über das Verhalten des Acetamids und seiner Homologen zum Brom in alkalischer Lösung zu einem zeitweiligen Abschlusse.

Nach den Osterferien gedenke ich eine Reihe anderer Amide in ähnlichem Sinne zu prüfen.

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliessen, ohne hier nochmals der Mitwirkung eines jungen talentvollen Chemikers, des Hrn. Franz Mylius, zu gedenken, dem ich schon mehrfach Gelegenheit gehabt habe, meine volle Anerkennung auszusprechen. Die vorliegenden Untersuchungen haben den besten Theil des Wintersemesters in Anspruch genommen, während welcher Zeit sich Hr. Mylius den beschriebenen Versuchen mit einer Hingebung hat widmen wollen, an die ich stets mit lebhafter Dankbarkeit zurückdenken werde.

Auch Hrn. Dr. N. Nagai, Hrn. Dr. A. Parrisius sowie Hrn. A. Behrmann bin ich für werthvolle Hülfe bei diesen Untersuchungen zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

153. Adolf Bayer: Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.

(Dritte Abhandlung.)¹⁾

[Mittheilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ I. Oxydation des Indoxylsäureäthers.

Der Indoxylsäureäther wird von allen Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd, Eisenchlorid, Ferricyankalium in alkalischer Lösung, Chromsäure und übermangansaurem Kali mit Leichtigkeit oxydirt. Bei Anwendung saurer Oxydationsmittel lassen sich drei auf einander folgende Oxydationsstufen nachweisen:

| | | |
|------------------------------------|--------------------|----------------------|
| Indoxylsäureäther | $C_{11}H_{11}NO_3$ | — |
| Indoxanthylsäureäther | — | $C_{22}H_{20}N_2O_6$ |
| Indoxanthinsäureäther | $C_{11}H_{11}NO_4$ | — |
| Aethyloxalylanthranilsäure | $C_{11}H_{11}NO_5$ | — |

Da der Indoxanthylsäureäther ein dem Isatyd ähnliches Condensationsprodukt zwischen Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther zu sein scheint, so werde ich denselben erst bei einer späteren Gelegenheit beschreiben.

Indoxanthinsäureäther.

Zur Darstellung dieses Aethers eignet sich am besten die Oxydation des Indoxylsäureäthers mittelst Eisenchlorid, jedoch gehört diese Operation zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei

¹⁾ Diese Berichte XV, 50 (Zweite Abhandlung).