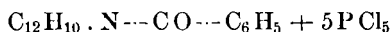


keine, auf eine einfache Verbindung stimmenden, analytischen Daten erhalten. Die durch eine grosse Menge von Analysen erhaltenen Zahlen schwanken für den Chlorgehalt von 40—70 pCt., für den Phosphorgehalt, annähernd dem entsprechend, von 6—12 pCt., während sich der Kohlenstoffgehalt in den extremsten Fällen zu 41 pCt., resp. 12 pCt. ergab. Nur bei Anwendung eines sehr bedeutenden Ueberschusses von Phosphorpentachlorid — mehr als 6 Moleküle — wurden auf die Formel:



annähernd stimmende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
P	12.77	12.75 pCt.
Cl	70.45	72.19 »

Alle die anderen untersuchten Präparate repräsentirten entschieden Gemische verschiedener Additionsprodukte. Beim Zusammenkommen mit Wasser zerfallen sie sämmtlich unter lebhafter Reaction zu Salzsäure, Phosphorsäure und Benzoyldiphenylamin.

Freiburg, 17. Mai 1882.

256. Hans Jahn: Zur Kenntniss der Aminbasen secundärer Alkohole.

[Der kaiserl. Academie der Wissenschaften vorgelegt am 30. März 1882.]
(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in den folgenden Zeilen beschriebenen, theils eigenen, theils fremden Beobachtungen sind vielleicht geeignet, zu den zahlreichen Untersuchungen, die man sowohl in den physikalischen wie in den chemischen Eigenschaften der primären und secundären Alkohole seit langer Zeit kennt, einen neuen hinzuzufügen. Ich enthalte mich geflissentlich jeder Spekulation zur Erklärung der zu besprechenden Eigenschaft, und begnüge mich damit, die einfachen Thatsachen vorzulegen, weil die Beobachtungen nicht so weit abgeschlossen sind, um endgiltige, allgemeine Resultate aus ihnen ziehen zu können, und andere Aufgaben mich vor der Hand verhindern, dieser Frage nachzugehen.

Es ist eine bekannte Thatsache, auf die schon Hofmann bei seiner ersten classischen Untersuchung über die Aminbasen hingewiesen hat, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Alkyljodür die vier möglichen Verbindungen bis zum Tetraalkylammoniumjodür entstehen können. Man machte nun aber bei den Versuchen, die von Hofmann entdeckte allgemeine Methode für die Synthese von Senf-

ölen auch zur Darstellung von Senfölen mit secundären Alkylresten zu verwerthen, die unerwartete Beobachtung, dass bei der Herstellung des dazu nöthigen Amins durch Einwirkung von Ammoniak auf das entsprechende Alkyljodür sich ausschliesslich das Jodhydrat des Monamins bildete neben nicht unbedeutenden Mengen von Jodammonium und der entsprechenden Olefine. Weitere Versuche, durch Einwirkung des Alkyljodürs auf das Amin zu höher substituirten Aminen zu gelangen, führten zu keinem Resultate. So beobachtete S. Reymann¹⁾, dass das secundäre Butylamin, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf secundäres Butylsenföl erhalten worden war, bei der Einwirkung von secundärem Butyljodür nicht wahrnehmbare Spuren des Di- und Triamins bildete, sich vielmehr zum grössten Theil in Butylen und seine Polymeren verwandelte. Später machte J. Uppenkamp²⁾ die Beobachtung, dass secundäres Hexyljodür auf Mannit bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak neben reichlichen Mengen von Hexylen und Polyhexylenen ausschliesslich reines Monamin lieferte, das sich auch durch Hexyljodür nicht weiter substituiren liess, und ich³⁾ machte dieselbe Erfahrung bei meinen Versuchen, einige Derivate des secundären Oktylalkohols darzustellen.

Die Frage, ob in diesem von dem Verhalten der primären Amine so ganz verschiedenen Verhalten der secundären Amine eine allgemeine Eigenschaft derselben zum Ausdruck komme oder nicht, glaube ich, gestützt auf die eben kurz erwähnten Beobachtungen, sowie auf einige Controllversuche, die ich im verflossenen Winter ausgeführt habe, im bejahenden Sinne beantworten zu können.

Ich führte zunächst einige Versuche mit Isopropyljodür durch.

Ich digerirte reines Isopropyljodür mit starkem alkoholischen Ammoniak einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 100°. Die Röhren öffneten sich ohne Druck. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade abdestillirt. Schon bei gelindem Erwärmen beobachtete man ein feines Aufperlen der Flüssigkeit, was, da der Geruch nach Ammoniak fast vollständig verschwunden war, einem absorbirten Gase zugeschrieben werden musste. Ich richtete daher einen zweiten Versuch so ein, dass der Röhreninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurde, während ein kräftiger Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit passirte und alle sich etwa entwickelnden Gase durch einen mit gesättigtem Bromwasser beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat trieb. Das Bromwasser war in der That nach einiger Zeit entfärbt und es hatten sich einige Tropfen einer schweren, nach Propylendibromür riechenden Flüssigkeit abgesetzt, deren Menge

¹⁾ Diese Berichte VII, 1289—1290.

²⁾ Diese Berichte VIII, 55.

³⁾ ibid. VIII, 803.

leider zu gering war, um ihre Zusammensetzung durch eine Analyse controlliren zu können. Es nahm mich das nicht Wunder bei der Neigung des Propylens, sich zu condensiren, die ich schon bei der Zersetzung der Propylalkohole durch Zinkstaub kennen zu lernen Gelegenheit hatte, und die sich bei diesen Versuchen auf's Neue zeigte. Versetzt man nämlich das alkoholische Destillat mit viel Wasser, so scheidet sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit ab, die leichter als Wasser ist, und innerhalb so weiter Temperaturgrenzen ohne die leiseste Andeutung eines constanten Siedepunktes siedete, dass auf eine Trennung ihrer Bestandtheile durch fraktionirte Destillation verzichtet werden musste. Dass diese Flüssigkeit jedoch als ein Gemenge ungesättigter Verbindungen anzusprechen sei, ergab sich unzweideutig aus ihrem Verhalten gegen Brom, welches unter momentaner Entfärbung und ohne die geringste Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen wurde. Die Mengen dieser Flüssigkeit waren im Verhältniss zu denen des angewendeten Isopropyljodürs keine geringen, so dass ich keine übermässig grossen Mengen des gewünschten Amins zu erwarten hatte.

Der zur Trockne gebrachte Destillationsrückstand wurde mit überschüssiger Kalilauge destillirt, und das Flüchtige in reinem destillirten Wasser aufgefangen. Bestand die so gewonnene flüchtige Base aus einem Gemenge der Amine, so bot die Hofmann'sche Senföleaktion ein willkommenes Mittel, um den grössten Theil des Monamins fortzuschaffen, und die höher substituirtten Ammoniake gewissermaassen zu concentriren. Es wurde demnach das basische Destillat mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, und darauf über Quecksilberchlorid im Dampfstrom destillirt. Es machte sich alsbald der stechende Geruch eines Senföles geltend. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die gewonnene Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Aethers über Chlorcalcium getrocknet. Die Menge des so gewonnenen Senföles war eine minimale, es liess sich aber trotzdem die Senfölnatur desselben mit vollkommener Sicherheit nachweisen. Ich bemerke über dieses noch nicht beschriebene Senföl, dass es eine farblose, stechend riechende, bei 137—137.5° C. siedende Flüssigkeit ist, die sich bei längerem Stehen mit starkem, wässrigen Ammoniak in ein Thiosinamin verwandelt. Dasselbe krystallisirt in hübschen Blättchen, die bei 157° C. schmolzen, und deren Zusammensetzung durch eine Schwefelbestimmung controllirt wurde:

Gefunden	Ber. f. $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHC}_3\text{H}_7 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$
S 27.24	27.11 pCt.

Filtrirt man nun den Rückstand der Senfölbereitung von dem ausgeschiedenen Quecksilbersulfid ab, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff, und dampft

das Filtrat zur Trockne ein, so erhält man eine nicht unbedeutende Krystallmasse, die nach vollständiger Trocknung mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, um die organischen Verbindungen von der Hauptmasse des Salmiaks zu trennen. Es blieb die überwiegende Menge der Krystallmasse ungelöst. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser übergossen: es blieb dabei ein Theil ungelöst, die Lösung wurde von demselben abfiltrirt und mit Platinchlorid gefällt.

Das Ungelöste wurde in kochendem Wasser aufgelöst, aus dem es in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirte, die bei 161° C. schmolzen, und durch eine Schwefelbestimmung als Diisopropylsulfoharnstoff erkannt wurden:

	Gefunden	Ber. f. $\text{CS}(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_2$
S	20.20	20.00 pCt.

Aus diesem Befunde erklärte sich auch die äusserst geringe Ausbeute an Senföl, denn es hatte sich offenbar der grösste Theil des ursprünglich gebildeten isopropylsulfoharnstoffsauren Isopropylamins statt in Senföl unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Diisopropylsulfoharnstoff verwandelt.

Das aus der Lösung erhaltene Platindoppelsalz wurde in kochendem Wasser gelöst und die einzelnen Krystallisationen untersucht. Die erste Krystallisation bestand aus reinem Platinsalmiak:

	Gefunden	Ber. f. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$
Pt	44.08	44.29 pCt.

Die Mutterlauge dieser Krystallisation wurde zur Trockne eingedampft, die erhaltenen Krystalle abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und die ganze Menge zur Analyse verwendet. Sie enthielten

Pt 43.73 pCt.,

bestanden also zum überwiegenden Theile aus Platinsalmiak, dem nur geringe Spuren des organischen Doppelsalzes beigemischt sein konnten.

Es beweist also diese Versuchsreihe, die übrigens auch bei Anwendung von wässrigem Ammoniak nicht wesentlich anders verlief, dass das Isopropyljodür bei der Einwirkung von Ammoniak seiner Hauptmenge nach in Jodwasserstoff und Propylen, beziehentlich dessen Polymere, zerfällt, und dass die Substitution im Ammoniak nur in untergeordnetem Maasse vor sich geht. Das Produkt dieser Substitution muss wie die Bildung des Senföles und des zweifach substituirten Sulfoharnstoffes, sowie die fast gänzliche Abwesenheit eines organischen Salzes in den Rückständen der Senfölbereitung zeigt, zum grössten Theil, wenn nicht ausschliesslich, aus dem Monamin bestehen.

Ueber das Verhalten des secundären Hexyljodürs gegenüber alkoholischem Ammoniak liegen vollständige Angaben von Uppenkamp vor, die ich vollinhaltlich bestätigen kann.

Ich bereitete mir secundäres Hexyljodür durch Destillation von Mannit mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° C. und amorphem Phosphor im Kohlensäurestrom. Das rohe Produkt wurde mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt, dann mit Wasserdämpfen überdestillirt und über Chlorcalcium getrocknet. Das so bereitete, vollkommen reine Jodür wurde 4—5 Stunden mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 100° digerirt. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade destillirt, wobei neben dem Alkohol ziemlich bedeutende Mengen von Hexylen und seinen Polymeren übergingen, deren letzte Spuren durch einen Dampfstrom entfernt wurden. Die vollkommen klare Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und die trockne Krystallmasse in einem hohen, mit Schnee gekühlten Standgefäße durch concentrirtes Alkali zersetzt. Die ganze Masse wurde mit Aether ausgeschüttelt und die Basis nach Verjagen des Aethers über Kalihydrat getrocknet.

Das so bereitete Amin siedet bis auf verschwindende Spuren bei $114—117^{\circ}$ C., bestand also aus reinem Monamin, da Uppenkamp den Siedepunkt des reinsten, aus Senföl bereiteten Monamins zu 116° bestimmt hat. Ein Theil der Base wurde in Salzsäure gelöst und in das Platindoppelsalz übergeführt, welches aus heissem Wasser in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen krystallisirte. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_3 \text{C}_6 \text{H}_{13})_2 \text{PtCl}_6$
Cl	34.57	34.63 pCt.

Es hatte sich also in der That nur reines Monamin gebildet.

Behandelt man nun das so erhaltene Hexylamin mit Hexyljodür, so bildet sich kein höher substituirtes Amin, sondern wieder nur Hexylen und das Jodhydrat des Monamins. Ich habe das durch die soeben angeführte Bestimmung als rein erkannte Monamin in molekularen Mengen mit Hexyljodür gemischt. Selbst nach längerem Stehen zeigt sich keine Einwirkung. Verdünnt man nun die Mischung mit absolutem Alkohol und erhitzt sie in zugeschmolzenen Röhren auf 100° , so erhält man ziemlich viel Hexylen und das Basische besteht aus unverändertem Monamin. Ich ging in der Weise vor, dass ich die ätherische Lösung der durch Alkali abgeschiedenen Base mit verdünnter Salzsäure ausschüttelte, die vom Aether getrennte salzsaure Lösung eindampfte und daraus das Platindoppelsalz herstellte. Eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_3 \text{C}_6 \text{H}_{13})_2 \text{PtCl}_6$
Pt	31.95	32.19 pCt.

Das Resultat dieses Versuches bestätigt vollkommen die Angaben, welche Uppenkamp über einen ähnlichen Versuch gemacht hat.

Genau dieselben Verhältnisse treten ein, wenn man auf secundäres Oktyljodür alkoholisches Ammoniak einwirken lässt. Das Oktyljodür stellte ich mir aus dem Caprylalkohol dar, wie ihn C. A. F. Kahlbaum liefert. Es siedet unter partieller Zersetzung bei 206—207° C. Digerirt man dieses Jodür mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man neben Oktylen und seinen Polymeren eine Basis, die ihrer überwiegenden Menge nach zwischen 162 und 163° C. überdestillirt. Das Thermometer steigt dann stetig bis gegen 300°, doch ist der Nachlauf ein minimaler.

Die erste Fraktion (162—163° C.) wurde in das Senföl übergeführt. Ich fand den Siedepunkt dieses schon früher von mir beschriebenen Körpers bei 232—235.5° C. Der Rückstand der Senfölbereitung wurde genau so behandelt, wie es oben bei dem Isopropyljodür beschrieben wurde, die schliesslich resultirende salzsaure Lösung mit Platinchlorid eingedampft und das erhaltene Doppelsalz aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die erste Krystallisation enthielt:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_3 \text{ C}_8 \text{ H}_{17})_2 \text{ Pt Cl}_6$
Cl	31.89	31.74 pCt.

Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde bis zur Krystallisation eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Glaswollfilter abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_3 \text{ C}_8 \text{ H}_{17})_2 \text{ Pt Cl}_6$
Cl	31.61	31.74 pCt.

Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schieden sich beim weiteren Eindampfen nur minimale Quantitäten kleiner Kryställchen aus. Es enthielt mithin der Rückstand von der Senfölbereitung nur salzsaures Monooktylamin.

Zum Ueberflusse wurde die ganze nicht unbedeutende Menge des Platindoppelsalzes mit Wasserstoff reducirt, die so erhaltene salzsaure Lösung eingedampft, die Salzmasse mit Alkali zerlegt und die abgeschiedene Base mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe siedete nach dem Verjagen des Aethers und Trocknen über festem Alkali vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 162.5° C., war mithin in der That reines Monooktylamin.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht die höher siedende Fraktion des rohen Amins das Di- und Triamin enthielte. Zu dem Ende wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure ausgeschüttelt, die erhaltene Lösung von einer kleinen Menge eines weissen Harzöls, das sich ausschied, abfiltrirt, und mit Platinchlorid eingedampft. Die Kry-

stalle wurden abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Eine mit der Gesamtmenge der erhaltenen Krystalle (0.3275 g) ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_3 \text{C}_8 \text{H}_{17})_2 \text{Pt Cl}_6$
Cl	31.58	31.74 pCt.

Es bestand mithin der basische Antheil des Nachlaufes ebenfalls nur aus Monamin.

Ich digerirte nun das reine, aus dem Platindoppelsalz dargestellte Monamin mit reinem Oktyljodür und erhielt neben Oktylamin wieder eine bei 162—163° C. siedende Basis, deren Platindoppelsalz

31.61 pCt. Chlor

enthielt. Die substituierende Kraft des Jodürs ist also durch die Ersetzung eines Wasserstoffatoms im Ammoniak vollständig erschöpft. Bei dem Versuche, eine weitere Substitution einzuleiten, spaltet sich das Jodür in Jodwasserstoff und das entsprechende Olefin, so dass man das Jodhydrat des ursprünglich in die Reaktion eingeführten Monamins zurück erhält.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass die secundären Amine auch der Substitution der in ihnen enthaltenen Wasserstoffatome durch primäre Alkoholreste einen Widerstand entgegensetzen, der gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher diese Substitution bei den Aminbasen der primären Alkohole durchführbar ist, befremden muss.

Erhitzt man das secundäre Oktylamin mit Amyljodür im zugeschmolzenen Rohre und verfährt im Uebrigen wie bei den früher beschriebenen Versuchen, so erhält man ein Platindoppelsalz, dessen Chlorgehalt darauf hindeutet, dass man es mit unverändertem Oktylamin zu thun habe. Ich fand:

	Gefunden	Berechnet
Cl	31.58	31.74 pCt.

Selbst das sonst so überaus reaktionsfähige Methyljodür wirkt auf das Oktylamin nur sehr träge ein. Nach mehrstündigem Erhitzen von Oktylamin mit Methyljodür erhielt ich eine Base, die im Wesentlichen aus noch unverändertem Oktylamin bestand. Eine Chlorbestimmung im Platindoppelsalze ergab nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Cl	31.39	31.74 pCt.

Erst durch wiederholtes Digeriren, indem man die Basis immer wieder in Freiheit setzt und mit frischem Methyljodür behandelt, gelingt es, das Trimethyloktylammoniumjodür zu erhalten, welches ich schon früher¹⁾ beschrieben habe.

Wien, Mai 1882. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

¹⁾ Inauguraldissertation, 29.