

106. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf die Amine.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXVII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Gelegentlich einiger Arbeiten über das Verhalten der Amide zu alkalischer Bromlösung, welche der Gesellschaft vor etwa Jahresfrist mitgetheilt wurden, sind auch analoge Versuche mit den Aminen zur Ausführung gekommen, über deren Ergebnisse bereits einige Andeutungen gegeben worden sind¹⁾.

Diese Versuche sind im Laufe des zum Schlusse gelangenden Wintersemesters wieder aufgenommen worden, und ich habe mich auch bei dieser Untersuchung wie bei der über die Amide der thatkräftigen und sachkundigen Mitwirkung des Hrn. Dr. Franz Mylius zu erfreuen gehabt, dem ich wieder zu besonderem Dank verpflichtet bin.

Diese Untersuchung, welche sich in fast unliebsamer Weise ausgehnt hat, ist indessen weit davon entfernt, zu einem Abschlusse gekommen zu sein. Immerhin scheint es schon heute angezeigt, einige der gewonnenen Erfahrungen zu veröffentlichen, indem ich mir vorbehalte, was hier in dürftigen Umrissen geboten wird, später in ausführlicherer Form darzulegen.

Versetzt man die salzsaure Lösung eines primären Monamins der aliphatischen Reihe mit alkalischer Bromlösung (am besten 1 Mol. primäres Monamin, 2 Mol. Brom und entsprechende Menge von Alkali), so entstehen monoalkylirte Bromstickstoffe, welche 2 At. Brom enthalten. Die Reaction wurde zunächst in der Methyl- und Aethylreihe eingehender studirt, und die Verbindungen

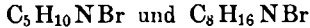


genauer untersucht. Aber auch die Amine der Propyl- und Butylreihe, zwei zur Verfügung stehende Amylamine, das Sextylamin und das Octylamin, sind auf ihr Verhalten gegen Brom und Alkali geprüft worden; alle haben analoge Abkömmlinge geliefert.

Lässt man eine alkalische Bromlösung auf ein secundäres Amin der aliphatischen Reihe einwirken (1 Mol. Brom auf 1 Mol. secundäres Amin), so wird, wenn das secundäre Amin zwei Alkylgruppen enthält, unter Abspaltung von Alkylbromid, das primäre Alkylamin gebildet. Wird aber ein secundäres Amin, in welchem ein zweiwerthiger Atomcomplex an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen des Ammoniaks getreten ist, mit Brom behandelt, so entsteht ein alkyle-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2725 und XV, 767.

nirter Bromstickstoff, welcher nur 1 Atom Brom enthält. Die Bildung der Piperidin- und Coniïnabkömmlinge:

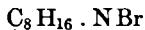


ist in der That bereits früher erwähnt worden¹⁾.

Es ist gerade die letztere Verbindung gewesen, welche in jüngster Zeit mit Vorliebe studirt worden ist, und es hat sich gezeigt, dass dieselbe mannichfache und zum Theil ganz bemerkenswerthe Umbildungen erleidet, dass sie sich namentlich mit Leichtigkeit durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in analoge wasserstoffärmere Basen verwandeln lässt.

Die Umwandlung kann sowohl durch Säuren als durch Basen bewerkstelligt werden, die Erfahrung hat indessen gelehrt, dass, je nachdem man die eine oder die andere Methode anwendet, Basen von derselben Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften gebildet werden.

Lässt man auf das Coniïnderivat

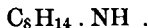


eine Säure einwirken, so entsteht eine Base, welche mit dem Coniïn die allergrösste Aehnlichkeit besitzt, sich aber durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet. Die Verbindung



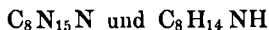
siedet constant bei 158°, also 10 Grade niedriger als das Coniïn, und ist eine tertiäre Base, während das Coniïn eine secundäre Base ist. Sie liefert ausserdem ein sehr schwerlösliches Picrat, eine Eigenschaft, welche dem Coniïn abgeht.

Alkalien andererseits verwandeln das Bromconiïn in eine Base von derselben Zusammensetzung, wie die durch Säuren erzeugte. Auch diese Base bietet, was zumal den Geruch anlangt, die allergrösste Aehnlichkeit mit dem Coniïn. Sie ist, wie sich alsbald aus ihrem Verhalten zum Essigsäureanhydrid ergibt, ähnlich dem Coniïn selber, eine wohlcharakterisirte secundäre Base:



Von dem Coniïn unterscheidet sie sich aber alsbald durch ihren höheren Siedepunkt, welcher bei 173° liegt. Auch bildet sie ein schönes Platinsalz von mässiger Löslichkeit, während das Platinsalz des Coniïns kaum krystallisirt erhalten werden kann.

Durch Reductionsmittel wird aus den Basen



das Coniïn zurückgebildet.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2725 und XV, 767.

Lässt man die Reduction längere Zeit andauern, so wird auch das Coniïn noch weiter reducirt, und man erhält schliesslich Octylamin und Octan.

Durch die neuen Derivate des Coniïns erfährt die Reihe der Amine mit 8 Kohlenstoffatomen eine erwünschte Vervollständigung.

Man hat bereits

Collidin	$C_8 H_{11} N$,
Tropidin	$C_8 H_{13} N$,
Neue Coniïnderivate .	$C_8 H_{15} N$,
Coniïn	$C_8 H_{17} N$,
Octylamin	$C_8 H_{19} N$.

Die Analogie des Piperidins mit dem Coniïn hat mich veranlasst, auch das Verhalten der erstgenannten Base gegen Brom in alkalischer Lösung zu prüfen. Das Piperidin wird in dieser Reaction lebhaft angegriffen, die Erscheinungen sind aber minder einfach als bei dem Coniïn; es bilden sich namentlich auch brom- und sauerstoffhaltige Zwischenproducte, von denen ich heute nur eine besonders schön krytallisirte Verbindung



erwähnen will, welche dem schon früher von mir beschriebenen Körper



nicht unähnlich ist.

Ueber die Untersuchung dieser Reaction, bei deren Studium ich von Hrn. stud. Alfred Behrmann freundlichst unterstützt worden bin, gedenke ich der Gesellschaft später eingehendere Mittheilung zu machen.

107. B. Köhnlein: Eine bequeme Darstellung der Paraffine.

[Aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen; mitgetheilt von Lothar Meyer.]

(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer vergleichenden Untersuchung der Wechselwirkung organischer und anorganischer Halogenverbindungen hat Stud. B. Köhnlein eine sehr bequeme und, wie es scheint, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der sonst so schwierig zu erhaltenden Homologen des Grubengases, der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$, gefunden.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 986.