

320. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Di- und Triallylamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die von dem Einen von uns und Paal¹⁾ begonnene Untersuchung über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die alkylirten Allylamine haben wir an dem Di- und Triallylamin fortgesetzt.

Diese Verbindungen wurden in ziemlich beträchtlichem Maassstabe nach dem a. a. O. angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Chlorallyl auf Allylamin dargestellt, nur ist es bei der Allylirung nöthig, schliesslich längere Zeit (8—10 Stunden) im Wasserbade zu erhitzen. Auch so gelangt man nicht zur völligen Umwandlung des Allylamins und findet auch nach sehr langer Zeit neben unverändertem Chlorallyl immer noch etwas Allylamin dem Di- und Triallylamin beigemischt.

Das Triallylamin lässt sich sehr leicht rein gewinnen und zeigt, wie bereits bekannt, den constanten Siedepunkt 150°. (Thermometer fast ganz im Dampf.)

Das Diallylamin besitzt den von Ladenburg angegebenen Siedepunkt 111—112°, ist aber durch fraktionirte Destillation schwerer zu reinigen als das Triallylamin.

Auch hier schieden sich, wie in den analogen Versuchen des Einen von uns und Paal, während des Fraktionirens der vorher mit festem Kali getrockneten Basen hübsche silberglänzende Blättchen aus.

Diesmal gelang es uns, da wir von grösseren Mengen — ca. 700 g Allylamin — ausgegangen waren, dieselben zur Analyse zu bringen. Hierbei erwiesen sie sich als die salzsauren Salze des Di- und Triallylamins, was auch durch die Darstellung und Analyse ihrer Platindoppelsalze sowie durch Wiedergewinnung der Basen aus den salzsauren Salzen bestätigt wurde.

Dies Resultat musste darum überraschen, weil die Basen vorher lange mit Kali in Berührung gewesen waren. Es erklärt sich indessen wohl so, dass, trotzdem die Salzlösungen vor dem Freimachen der Basen stark abgedampft worden waren, immer noch etwas Chlorallyl anhaftete, das dann beim Freimachen der Basen in diese überging und bei der Fraktionirtemperatur auf dieselben zu reagiren anfang. Dadurch erklären sich auch die minimalen Mengen, welche wir stets von diesen und den analogen Verbindungen erhalten hatten.

Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Di- und Triallylamin vollzieht sich ähnlich wie bei den früher in dieser Hinsicht geschilderten anderen Alkylallylaminen. Wir haben ganz bestimmte Anzeichen dafür, dass sich auch hier in erster Linie Oxypropylallylamin, resp. Oxypropyldiallylamin bildet. Diese bleiben

¹⁾ Diese Berichte XVI, 523.

aber nicht so unverändert, wie bei den früher beschriebenen fettalkylieren Allylaminen, sondern erleiden zum Theil bereits in der Schwefelsäure die gewünschte Wasserabspaltung.

Leider entsteht hierbei sowohl aus Diallylamin wie aus Triallylamin gleichzeitig eine ganze Reihe von Basen, die namentlich dadurch complicirt wird, dass die Schwefelsäure zum Theil auch Allyl abspaltet.

Hiervon haben wir uns dadurch überzeugt, dass wir aus den Produkten, die aus ganz reinem Triallylamin mit concentrirter Schwefelsäure entstanden waren, wieder etwas Allylamin isoliren konnten. Daher erhält man auch je nach der Dauer und Temperatur der Reaktion verschiedene Produkte.

Sowohl die Basen, welche man aus Di-, wie diejenigen, welche man aus Triallylamin erhält; sieden über ein Temperaturintervall von 80—300°, indessen liegt nach mehrfachem Fraktioniren der Siedepunkt der Hauptmenge für das Produkt aus Diallylamin bei 130—170°, für das aus Triallylamin bei 170—200°.

Durchschnittsanalysen dieser und der höher siedenden Fraktionen zeigten, dass sie keine Oxybasen mehr sind, wofür sie viel zu wenig Sauerstoff besitzen.

Die erwähnten Hauptfraktionen der Basen besitzen einen penetranten, koniinartigen Geruch, so dass unsere frühere Vermuthung, wonach sie Pyridin- (resp. Piperidin-) Abkömmlinge sein sollten, bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Ein ganz reines Produkt konnten wir aus ihnen bisher nicht erhalten. So oft wir auch hofften, endlich zu einem solchen gelangt zu sein, zeigte doch der immer wieder inkonstante Siedepunkt, dass dies noch nicht der Fall sei; und unser ursprünglich reichliches Material zersplitterte sich dabei in immer kleinere Fraktionen.

Auch andere Trennungsmethoden führten bisher nicht zu einheitlichen Verbindungen.

Doch gelang es uns nachzuweisen, dass sich in unserer Reaktion auch pyrrolartige Körper bilden. In verdünnter Schwefelsäure lösen sich die Basen beim Erhitzen mit rother Farbe auf, und in den hierbei entweichenden Dämpfen färbt sich ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn intensiv roth.

Die Bildung von Pyrrolabkömmlingen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Di- und Triallylamin wird leicht verständlich, wenn man eine ähnliche Betrachtung zu Grunde legt, wie die, welche der Eine von uns und Paal für die vermuthete Bildung des Pyridinrings a. a. O. gegeben haben.

Mit dieser kurzen Mittheilung wünschen wir uns das Recht des Weiterarbeitens in dieser Richtung zu wahren.

Berlin, Organ. Laborat. d. technischen Hochschule.