

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1884. No. 3.
 92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. VIII, No. 6.
 395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie, Lfrg. 8.
 1614. Howe, J. Lewis. Ueber die Aethyl-derivate des Anhydrobenzidiamidobenzols und über ein Nitril desselben. Inaug.-Diss. Göttingen 1882.
 1615. —. A nitrile of anhydro-benzidiamidobenzene. Sep.-Abdr.
 1616. Kessler, F. Zwei dioptrische Abhandlungen. I. Ueber Achromasie. II. Beiträge zur graphischen Dioptrik. Dresden 1884.
 1617. Kreis, Hans. Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fraktionirten Destillation. Beiträge zur Kenntniss der Thiophengruppe. Inaug.-Diss. Zürich 1884.
 1618. Κομνηνός, Τηλέμαχος. *Η ατομικότης τῶν στοιχείων εἰς τὰς ἐνώσεις τῶν πραγμάτων ἐπὶ ὑφ' ἡμετέρας. Ἐν Ἀθήναις 1884.*

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

i. V.

Eug. Sell.

Mittheilungen.

156. V. Merz und K. Gasiorowski: Ueber die direkte Ueberführung von Gliedern der Weingeistreihe in Amine.

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Werden die charakteristischen Alkohole der aromatischen Reihe, die sogenannten Phenole, mit Ammoniak, am besten in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen, erhitzt, so entstehen bekanntlich primäre bis secundäre Amine.

Das Verhalten der Glieder der Weingeistreihe unter solchen Umständen ist dagegen noch nicht einlässlich studirt worden, und bezwecken nachfolgend mitgetheilte Versuche, zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen.

Isobutylalkohol.

Der benutzte Alkohol, Kahlbaum'sches Präparat, destillirte um 138° beinahe constant über.

Vorläufige Versuche ergaben, dass Isobutylalkohol und Ammoniak nur in Anwesenheit von Chlorzink und erst bei hoher Temperatur, so 260—280°, in ausgiebiger Weise auf einander wirken.

Auf ein Gewichtstheil des Alkohols sind durchweg 2—2.5 Gewichtstheile Chlorzinkammoniak genommen worden, und kamen bei diesem Verhältniss in jedes Versuchsrohr an die 10 g Alkohol.

Zunächst wurde acht Stunden auf die oben angeführte Temperatur erhitzt. Druck in den erkalteten Röhren sehr bedeutend. Beim Oeffnen derselben entwich ein mit stark leuchtender Flamme brennbares Gas — offenbar Butylen.

Die Reaktionsmasse war in den unteren Theilen überwiegend körnig krystallinisch, in den oberen Theilen ausgesprochen nadelig bis fein prismatisch krystallinisch. Darüber befand sich noch eine mehr oder weniger ölige, gelbliche bis bräunliche Flüssigkeit.

Um die Reaktion nach Möglichkeit vollständig zu machen, wurde neue acht Stunden wieder auf 260—280° erhitzt. Auch jetzt zeigte sich Druck, doch meistens weniger als das erste Mal.

Der Röhreninhalt sah noch ungefähr aus wie zuvor, doch hatten sich die öligen Theile dunkler gefärbt und die nadeligen bis prismatischen Bildungen mehr noch entwickelt.

Bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse wurde nicht immer ganz gleich verfahren, aber in der Regel wie folgt:

Die Masse wurde mit salzsäurehaltigem Wasser erwärmt, in dem sie sich unter Zurücklassen von ziemlich viel aufschwimmendem Oel löste. Durch überschüssiges Wasser ging beinahe alles Oel in Lösung. Die gesammte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf behandelt. Hierbei destillirte, obschon in nur sehr geringer Menge, ein aufschwimmendes öliges Liquidum von ätherischem Geruch über. Im wässerigen Theile des Destillats befand sich Isobutylalkohol, welcher mit Aether ausgeschüttelt werden konnte und den richtigen Siedepunkt zeigte.

Der Rückstand bei der Destillation, eine concentrirte, wässrige Lösung, musste, ausser Chlorzink und Salmiak, auch die allenfalls entstandenen Isobutylamine in Form ihrer Salzsäureverbindungen enthalten. Derselbe wurde gekühlt und langsam bis zum grossen Ueberschuss mit Natronlauge versetzt, wobei sich viel bräunlich gefärbtes Oel aufschwimmend abschied. Das Oel ist mit Wasserdampf abdestillirt und in vorgelegter, überschüssiger Salzsäure aufgefangen worden. Natürlich ging auch viel Ammoniak über. Die Destillation haben wir bis zum Verschwinden des letzten Oeltröpfchens und noch erheblich darüber hinaus fortgesetzt. Auf dem Wasserbade eingedampft, hinterliess das saure Destillat eine bräunliche Mischung aus körnig krystallinischer Substanz und Blättchen oder Schüppchen. Diese Mischung wurde, um den Salmiak zu beseitigen, mit absolutem Alkohol erwärmt, alsdann der rückständige Salmiak unter Nachwaschen abfiltrirt, wobei er sich vollständig entfärbte. Der alkoholische Auszug hinterliess, abdestillirt, eine braun gefärbte, blättrig krystallinische Masse, welche durch nochmaliges Lösen in absolutem Weingeist von etwas ausgeschiedenem Salmiak weiter gereinigt und hierbei von grossblättriger Beschaffenheit erhalten wurde.

Wir setzten nun zur gut gekühlten Salzsäureverbindung langsam und bis zum Ueberschuss ganz concentrirte Kalilauge. Das durch diese abgeschiedene, ziemlich dunkle, aufschwimmende Oel wurde im Scheidetrichter gesondert, anhaltend mit festem Aetzkali digerirt, so vollständig entwässert, schliesslich destillirt.

Beinahe ein Drittel des Oels siedete von 60 bis 80°; von da bis 110° ging wenig über, aber wieder sehr viel von 110 bis 150°; was noch zurückblieb, eine nicht mehr bedeutende Menge, destillirte bis 195°, und zwar namentlich von 170° an.

Da das primäre, secundäre und tertiäre Isobutylamin bei 65, 137 und 185° kochen soll, so liess das oben angeführte Siedepunktintervall auf die Gegenwart sämmtlicher drei Amine schliessen.

Zweifellos war ein primäres Amin zugegen. Dieses bewies die mit noch roher Base nach A. W. Hofmann versuchte und in betäubender Weise eingetretene Pseudocyanürreaktion, dann die Senfölkreaktion.

Um speciell auf primäres Isobutylamin zu prüfen, wurde der zwischen 60—80° aufgefangene Theil der Amine neuerdings und wiederholt fraktionirt destillirt und so endlich Base erhalten, welche von 60—65° übergang.

Wir lösten diese Fraktion in Salzsäure und setzten Platinchlorid dazu. Durch dieses entstand ein dichter, deutlich schuppig bis blättrig krystallinischer, goldgelber Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser löste und daraus beim Erkalten theils in einzelnen verflachten Prismen, theils auch, in Folge der Aneinanderlagerung solcher Prismen, in Blättern bis Tafeln anschoss.

Aehnliche Krystalle lieferten die verschiedenen Mutterlauge.

Der Platingehalt der Hauptkrystallisation sprach unverkennbar für die Gegenwart des Platin-Isobutylammoniumdoppelsalzes:



	Berechnet	Gefunden
Platin	35.00	34.62 pCt.

Doch machte der etwas zu niedrige Platinbefund wahrscheinlich, dass die analysirte Verbindung noch nicht ganz rein sei, bezw. geringe Mengen der wenig löslichen Platindoppelsalze des sekundären und tertiären Isobutylamins enthalten dürfte.

Und in der That brachte die Untersuchung der Mutterlaugekrystallisation ein besseres Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Platin	35.00	34.88 pCt.

Also war sicher primäres Isobutylamin entstanden.

Um auf das sekundäre Amin zu prüfen und es rein zu erhalten, wurde nach Ladenburg¹⁾ verfahren.

Wir setzten zur schwach salzsauren Lösung der von 110—170° aufgefangenen rohen Base eine Lösung von nahezu reinem Natriumnitrit. Dadurch entstand, ausser etwas ölicher Substanz, ein förmlicher Krystallbrei, der aber beim Erwärmen vollständig in Oel überging. Das von der wässrigen Flüssigkeit getrennte, dann gut getrocknete Oel, offenbar Nitrosodiisobutylamin, destillirte vollständig von 212 bis 218°.

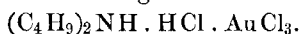
Aus der Nitrosoverbindung ist durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Wasser u. s. w. nach bekanntem Verfahren, die Diisobutylbase dargestellt worden, aber sie siedete noch ziemlich unregelmässig, wurde daher, unter abermaliger intermediärer Gewinnung ihres Nitrosoderivats, weiter gereinigt.

Das so erlangte Präparat destillirte von 135—137° und zwar der Hauptmenge nach constant bei 137°. Ladenburg fand den Siedepunkt des Diisobutylamins gleichfalls bei 135—137°.

Auch bestätigte die Untersuchung des Golddoppelsalzes unserer Base ihre Identität mit dem sekundären Isobutylamin.

Zur salzsauren Lösung der Base gefügtes Goldchlorid veranlasste einen schweren, goldgelben, nur wenig deutlich blättrig krystallinischen Niederschlag, welcher sich in vielem warmem Wasser löste und daraus beim Erkalten in Blättchen bis Täfelchen wieder anschoss.

Der Goldgehalt des bei 100—110° getrockneten Präparats entsprach demjenigen der Verbindung:



	Berechnet	Gefunden
Gold	42.00	41.96 pCt.

War gleichfalls tertiäres Isobutylamin entstanden, so musste es einerseits den Hauptbestandtheil des rohen Amins vom höchsten Siedepunkt ausmachen, andererseits bei der Abscheidung der sekundären Base in Form ihrer Nitrosoverbindung in Lösung geblieben sein, weshalb das aus dieser Lösung durch Lauge gefällte Amin mit dem hochsiedenden Oel vereinigt wurde.

Charakteristisch für die tertiären Amine, auch speciell die Trialkylamine, sind, nach E. Fischer²⁾, ihre nur wenig löslichen Ferrocyanüre, welche zur Reingewinnung solcher Basen sich vorzüglich eignen.

Das eben zuvor angeführte rohe Amin wurde in salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium versetzt. Augenblicklich erschien ein weisser,

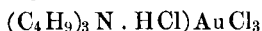
¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XII, 949.

²⁾ Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 185.

flockiger Niederschlag, welcher, ausgewaschen, dann mit Lauge digerirt, ein aufschwimmendes Oel lieferte, das gegen 185° siedete. Ladenburg giebt den Siedepunkt des Triisobutylamins zwischen 180 und 186° an.

Dass die Oelbase das tertiäre Amin war, bewies ferner die Untersuchung ihres Golddoppelsalzes. Dieses Salz fiel beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid nieder als eine dichte, scheinbar amorphe Substanz, welche von warmem Alkohol gelöst und beim Erkalten pulverig bis körnig krystallinisch wieder abgesetzt wurde.

Wie die Analyse zeigte, war die erwartete Verbindung:



erhalten worden.

	Berechnet	Gefunden
Gold	37.49	37.60 pCt.

Also entstehen bei der Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Isobutylalkohol neben einander das primäre, sekundäre und tertiäre Isobutylamin.

Nicht undenkbar war die Bildung einer Isobutylammoniumverbindung.

Um auf eine solche Verbindung zu prüfen, wurde die Reaktionsmasse von Isobutylalkohol und Chlorzinkammoniak im Kolben, nachdem die drei Isobutylamine mit Natronlauge abdestillirt worden waren, zur Trockne gebracht, dann im Oelbade bis über 300° erhitzt. Doch trat ein basischer Körper (tertiäres Isobutylamin aus Tetraisobutylammoniumhydroxyd) nicht auf.

Die Ausbeute an Isobutylaminen war eine recht erhebliche. Sie betrug in zwei Fällen auf je 100 g Isobutylalkohol gegen 50 g, in einem dritten Falle auf 40 g des Alkohols sogar 30 g, also die Hälfte bis drei Viertel des angewandten Alkohols.

Wie bei der fraktionirten Destillation der Rohbasen zu ersehen war, entstehen das primäre und sekundäre Isobutylamin sehr überwiegend, obschon nicht immer in demselben Verhältniss; das tertiäre Amin trat nur untergeordnet auf, etwa zu 10 pCt. vom Gesamtgewicht der Isobutylbasen.

Bei 200—220° wirkten Isobutylalkohol und Chlorzinkammoniak nur wenig auf einander ein. Gewichtsverhältnisse der beiden Stoffe wie früher. Im Ganzen wurde 16 Stunden erhitzt. Druck beim Oeffnen der Versuchsröhren gering. Die Röhren enthielten in reichlicher Menge eine gelbliche, noch leicht bewegliche Flüssigkeit, ausserdem feste Substanz von ähnlicher Beschaffenheit wie nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur.

Die genau so, wie früher beschrieben, ausgeführte Verarbeitung der Reaktionsmasse ergab viel unveränderten Isobutylalkohol, aber salzsäure Isobutylamine in nicht bedeutender Menge. Blättrig krystallinisches Salz. Primäres Amin war zugegen. Intensive Pseudocyanürreaktion. — Durch concentrirte Kalilauge wurde eine ölige Base aufschwimmend abgeschieden, deren Menge jedoch zur näheren Untersuchung nicht ausreichte.

Wie dieser Versuch zeigte, ist unbedingt nothwendig, die Mischung von Isobutylalkohol und Chlorzinkammoniak, was ja sonst auch immer geschah, noch erheblich über 200° hinaus zu erhitzen.

Durch Chlorcalciumammoniak wird der Isobutylalkohol selbst beim anhaltenden Erhitzen (16 Stunden) auf 280° nur wenig verändert. Starkwandige Röhren erforderlich. Wohl sicher ist bei der obigen hohen Temperatur der allergrösste Theil des Chlorcalciumammoniaks dissociirt. Druck in den vollständig erkalteten Röhren nicht bedeutend. Verarbeitung des Röhreninhalts wie bei den Versuchen mit dem Chlorzinkammoniak. Dabei wurde viel unveränderter Isobutylalkohol und nur sehr wenig organische Salzsäureverbindung erhalten. Diese liefert die Pseudocyanürreaktion. Also war primäres Amin zugegen.

An Wirksamkeit dem Isobutylalkohol gegenüber, steht das Chlorzinkammoniak weit über der analogen Chlorcalciumverbindung und kann nicht durch diese ersetzt werden.

Weith¹⁾ theilt mit, das Holzgeist und Salmiak bei 280° sehr ausgiebig, aber letzterer und Weingeist in nur geringem Betrage auf einander wirken, wobei alkylirte Ammoniumsalze entstehen.

Wir haben ferner im Anschluss an die Versuche über die Reaktionen des Isobutylalkohols mit Chlorzink- und Chlorcalciumammoniak auch sein Verhalten zu Salmiak bei hoher Temperatur untersucht.

Isobutylalkohol (im Ueberschuss) und Salmiak wurden 16 Stunden auf 270—280° erhitzt. Druck in den erkalteten Röhren fast null. Der unveränderte Alkohol wurde mit salzsäurehaltigem Wasser abdestillirt, der Verdampfungsrückstand unter Ausziehen mit absolutem Weingeist u. s. w. nach bekanntem Verfahren auf salzsaures Isobutylamin verarbeitet, aber die Ausbeute war unbedeutend. Sie bestand aus sehr geringen Mengen einer blättrig krystallinischen, zerfliesslichen Substanz. Diese gab die Pseudocyanürreaktion.

Also verhält sich der Isobutylalkohol zu Salmiak nicht nach der Art des Holzgeistes, sondern des Weingeistes.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 458.

Noch mag erwähnt sein, dass auch völlig constant (107—108°) siedender Isobutylalkohol nach dem Erhitzen mit Salmiak sehr unregelmässig von 95—107° überging. Worauf diese Depression des Siedepunktes beruht, ist nicht ermittelt worden.

Normaler Octylalkohol.

Angewandt Alkohol, welcher innerhalb ein paar Grade, in der Hauptsache jedoch bei 188° (uncorr.) destillirte.

Der Octylalkohol wurde mit Chlorzinkammoniak im Verhältniss von einem zu etwas mehr als zwei Molekülen oder von 10 : 17 Gewichtstheilen zunächst 8, dann weitere 8 Stunden auf 280° erhitzt.

Druck beim Oeffnen der Röhren schwach.

Reaktionsmasse theils eine weisse, scheinbar amorphe, theils eine lichtgrauweisse, körnig krystallinische und mit Nadeln untermischte Substanz; darüber gelagert nach dem ersten Erhitzen eine gelbliche, nach dem zweiten in verringerter Menge eine bräunliche Flüssigkeit.

Der Röhreninhalt löste sich in verdünnter, warmer Salzsäure unter Zurückbleiben von sehr viel aufschwimmendem, dunklem Oel, welches, um den noch unveränderten Alkohol wegzuschaffen, mit Wasserdampf behandelt wurde. Auch ging hierbei, und zwar in ziemlicher Menge, ein farbloses Oel über, welches unter Anwendung von Aether isolirt, hierauf für sich destillirt wurde.

Bis 180° versiedete nur wenig, von da an bis 190° die Hauptmenge — offenbar im Wesentlichen Octylalkohol.

Das überwiegend meiste Oel war bei der Behandlung mit Wasserdampf im Rückstand geblieben, und bildeten sich in demselben nach dem Erkalten allmählich einige feste Theile. Wir trennten das Oel im Scheidetrichter von der darunter befindlichen sauren Flüssigkeit, setzten dann zu dieser überschüssige Natronlauge. Durch die Lauge wurde, obschon in nur geringer Menge, eine ölige Base aufschwimmend abgeschieden. Die Base verflüchtigte sich leicht beim Kochen mit Wasser, begleitet natürlich von vielem Ammoniak; sie wurde in Salzsäure aufgefangen, vom Salmiak durch absoluten Weingeist getrennt, überhaupt nicht anders verarbeitet, wie für die Isobutylamine angegeben worden ist, und zuletzt aus ihrer Salzsäureverbindung, einem weissen, körnig krystallisirenden Salz, durch concentrirte Lauge wieder abgeschieden.

Das so erhaltene, noch sorgfältig gesonderte und mit Aetzkali getrocknete, basische Oel ging von 175—180° farblos über. Da Anilin unter genau gleichen Umständen bei 175—177° (normal 182°) destillirte, so ist obige Siedepunktangabe auf 182—187° abzuändern.

Das Octylamin aus Nitrooctan siedet nach Eichler¹⁾ bei 185 bis 187°.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1885.

Dass unsere Base Monoctylamin war, bestätigte die Untersuchung ihres Platindoppelsalzes.

Diese Verbindung schied sich beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid ab als ein hellröthlich gelber, scheinbar amorpher Körper, welcher sich in warmem Weingeist löste und daraus beim Erkalten in glänzenden, gelben Krystallblättchen anschoss. Bei 100—110° getrocknet, stachen die Krystalle ins Röthliche.

Der Platingehalt von zwei verschiedenen Präparaten sprach für die Formel $(C_8H_{17} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden	
Platin	29.13	28.90	28.99 pCt.

Das im Scheidetrichter von der salzsauren Lösung des primären Amins getrennte Oel (s. o.) wurde tüchtig mit Lauge geschüttelt, wobei eine breiartige, scheinbar körnige Substanz enthaltende Masse sich bildete, welche mit Aether ausgezogen und von diesem durch Abdestillation befreit wurde.

Der zunächst ölige Rückstand begann gegen 150° zu sieden; aber unter 300° ging nur wenig, von da an bis 385° nahezu Alles über, so dass bloß etwas syrupöse Substanz zurückblieb.

Neuerdings destillirt, siedete die unter 300° aufgefangene Substanz grossentheils von 160—180°; sie gab mit Chloroform und weingeistiger Kalilauge die Pseudocyanürreaktion; auch krystallisirte ihr Platindoppelsalz nicht anders wie dasjenige des primären Octylamins, so dass ohne Zweifel diese Base vorlag. Zur vollständigen Reinigung und einer quantitativen Bestimmung reichte die Menge nicht aus.

Das oberhalb 300° kochende Oel (s. o.) wurde in zwei Abtheilungen von 300—340°, ferner 340—385° aufgefangen. Erstere Fraktion, ein farbloses Liquidum, erstarrte allmählich, doch nur partiell, während die zweite, etwas gelbliche Fraktion dauernd ölig blieb.

Wie nähere Untersuchung zeigte, bestand das gelbliche Oel in der Hauptsache aus tertiärem, die farblose Verbindung aus sekundärem Octylamin.

Das rohe

Diocylamin

versiedete bei abgestufter Destillation zu einem erheblichen Theil von 300—310°, in einer etwas geringern Fraktion von 310—320°, von da an bis 340° ging eine kleinere, von 340—350° eine kleine Menge über.

Die Fraktion von 310—320°, und mehr noch diejenige von 300 bis 310° schied sehr bald farblose Nadeln aus und zuletzt schienen beide erstarrt zu sein, doch kam zwischen den Krystallen noch viel Oel vor.

Aus den Destillaten oberhalb 330° schossen gleichfalls Nadeln an, allerdings verzögert und in geringerem Betrage.

Die Fraktion bis etwa 330° krystallisirte schon bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen die Fraktionen von 330—340° nur im Eiskasten.

Auch das bei der abgestuften Destillation des rohen Trioctylamins (siehe später) von 340—350° übergegangene Oel setzte bei 0° einige Nadeln ab.

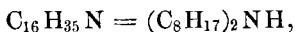
Unter diesen Umständen wurden alle Destillate von 300—350° eingeschmolzen, vereinigt und über Nacht in Eis gestellt. Dabei ergab sich eine schön nadlig erstarrte Masse. Sie wurde, um reichlich vorhandene, ölige Theile zu entfernen, auf Filtrirpapier gelegt — stets im Eisschrank — und das Papier zeitweise und so oft erneuert, als es noch erhebliche Oelflecken annahm. Hierauf sind die Krystalle zwischen Filtrirpapier scharf abgepresst, dann zerrieben, wieder abgepresst worden u. s. w., bis sie zuletzt an frisches Papier auch nicht die geringste Oelspur mehr abgaben.

Das vom Papier aufgesogene Oel wurde unter Benutzung von Aether wieder gewonnen und die recht erhebliche Menge neuerdings fraktionirt destillirt. Abermals ergaben sich Theile, welche eine feste, nadlig krystallinische Substanz absetzten und ist diese wie oben beschrieben gereinigt, hierauf mit der schon früher erhaltenen Verbindung vereinigt worden.

Das gesammte Präparat siedete von 294—297°, während β -Naphtol unter genau gleichen Umständen bei 284 statt 286°, wie normal, überging, so dass der wahre Siedepunkt der neuen Verbindung nahezu 297—298° sein dürfte.

Die destillirte Verbindung erstarrte bald zu einer weissen, dichten, krystallinischen Masse.

Ihre Analyse zeigte, dass das Dioctylamin:



erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	79.66	78.89	79.25 pCt.
Wasserstoff	14.53	14.65	14.67 »

Die Dampfdichte der Octylverbindung ist, nach V. Meyer, im Phenanthrendampf ermittelt worden.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	8.33	8.27 pCt.

Das Dioctylamin schmilzt bei 36.5°. Sein Siedepunkt ist bereits angeführt worden. In Wasser ist das Dioctylamin so zu sagen unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether. Charakteristisch für das Dioctylamin ist sein ausgesprochener, völlig an Talg erinnernder Geruch.

Wird das Amin unter Wasser geschmolzen, hierauf mit Salzsäure versetzt und geschüttelt, so entsteht eine feste, blättrig krystallinische Substanz. Diese Verbindung, also ein Salzsäuresalz, löste sich kaum in Wasser, auch wenig in Aether, aber leicht in Weingeist und wurde sie von dieser Lösung beim langsamen Abdunsten auf dem Wasserbade in farblosen Blättern zurückgelassen.

Der Chlorgehalt des bei 110° getrockneten Präparates stimmte für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Chlor	12.79	12.47 pCt.

Die Lösung des Dioctylamins in salzsäurehaltigem Weingeist erfuhr, wenn einigermassen verdünnt, durch Platinchlorid keine Fällung; aber bei stärkerer Concentration krystallisirten massenhaft hellgelbe Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist gereinigt, übrigens hierbei in unveränderter Beschaffenheit erhalten wurden. In reinem Wasser war die Verbindung so gut wie nicht löslich. Bei 110° getrocknet, erlangte sie einen ziemlich starken Stich in's Orangefarbene.

Der Platingehalt des getrockneten Präparates war gemäss demjenigen nach der Formel:



	Berechnet	Gefunden	
Platin	21.81	21.42	21.48 pCt.

Die oberhalb 340° siedenden Theile der rohen Amine, in der Hauptsache

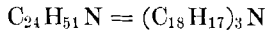
Trioctylamin,

wurden gleichfalls abgestuft destillirt. Eine kleine Menge, welche in der Kälte Nadeln absetzte (s. beim sekundären Amin), ging bei 340 bis 350° über; mehr Oel folgte von 350—360°, aber die Hauptmenge destillirte von 360—370°. Der ziemlich geringe Rückstand versiedete beinahe vollständig bis 380°, nur für die letzten Reste stieg der Kochpunkt bis 390°.

Durch erneuerte abgestufte Destillation nahm die Menge des zwischen 360—370° übergegangenen Oels noch zu und befindet sich offenbar ungefähr bei dieser Temperatur der Siedepunkt des Trioctylamins. Durchaus einheitlich kochende Substanz war, wenigstens mit den zu Gebote stehenden Mengen, nicht zu erzielen.

Die Analysen des tertiärenamins machten zunächst wegen dessen Hygroskopicität Schwierigkeiten und muss man daher frisch destillirte,

sowie unter Verschluss abgewogene Base anwenden. Ihre Verbrennung lieferte dann für die Formel:



sprechende Werthe.

	Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	81.59	82.11	81.43	81.56 pCt.
Wasserstoff	14.44	14.10	14.17	14.05 »

Der Versuch, die Dampfdichte des Trioctylamins bei 420 bis 430° zu ermitteln, brachte ein ganz unverhältnissmässig grosses Gasvolumen, offenbar in Folge einer tiefgreifenden Zersetzung.

Das wie oben erwähnt dargestellte Trioctylamin bildet ein nahezu farbloses Oel, welches sich in Aether, auch in absolutem Alkohol reichlich, aber in gewöhnlichem Weingeist selbst beim Erhitzen nur spärlich löst und überdies beim Erkalten grösstentheils wieder abgesetzt wird.

Auf Grund dieses Verhaltens wurde das tertiäre Amin bei späteren Versuchen durch wiederholtes Ausziehen mit Weingeist weiter gereinigt.

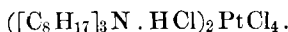
Das so behandelte Amin siedete nahezu constant bei 365 bis 367° (Siedepunkt des Quecksilbers unter gleichen Umständen 357°), roch schwach aber angenehm ätherisch und liess sich ein an Talg erinnernder Geruch nicht mehr sicher wahrnehmen, während er vor der Extraktion mit Weingeist (offenbar wegen etwas eingemischtem sekundären Amin) sehr deutlich gewesen war.

Uebrigens erstarrte nun das tertiäre Amin, obschon nur langsam, zu einer weissen krystallinischen Masse. Die Löslichkeitsverhältnisse schienen sich nicht geändert zu haben.

Mit Säure giebt das tertiäre Amin, wenigstens in manchen Fällen, ölige Salze. Derartige Beschaffenheit hatte zwar nur zunächst auch das Platindoppelsalz.

Wird zur weingeistig ätherischen Lösung der Base Salzsäure, dann Platinchlorid gesetzt, so erfolgt bei etwelcher Verdünnung kein Niederschlag, aber beim Eindunsten setzt die Lösung ein bräunliches Oel ab, welches mit Wasser, in dem es sich nicht löst, gewaschen, schliesslich bei 110° getrocknet wurde und nach dem Erkalten eine klebrige Masse bildete.

Der Metallgehalt verschiedener Präparate stimmte auf denjenigen der Verbindung:



	Berechnet		Gefunden	
Platin	17.43	17.19	17.63	17.67 pCt.

Die Ausbeute an Octylbasen war stets sehr bedeutend, zwei Drittel und mehr vom Gewicht des angewandten Alkohols.

Derart lieferten z. B. 60 g Octylalkohol 43 g der verschiedenen Amine, und zwar gingen bei der ersten Destillation über: 2 g von 150° bis 300°, 18 g von 300 bis 340°, 23 g von 340 bis 385°.

Das sekundäre und tertiäre Amin wurden also, wie obige Fraktionsbeträge zeigen, ganz überwiegend, das primäre Amin dagegen nur untergeordnet erhalten.

Von Interesse war, das Verhalten auch eines sekundären Alkohols zu Chlorzinkammoniak kennen zu lernen, und zwar ist der besonders leicht darstellbare

Caprylalkohol

gewählt worden.

Das benutzte Präparat ging von 174 bis 177° vollständig über.

Auf 1 Theil des Alkohols wurden, wie beim isomeren Octylalkohol, circa 1.7 Theile Chlorzinkammoniak angewandt.

Der Röhreninhalt sah nach 8- und 16stündigem Erhitzen, soweit sein fester Theil in Betracht kommt, nicht viel anders aus als bei den Versuchen mit dem isomeren primären Alkohol. Ueber der festen Substanz fand sich in reichlicher Menge eine ziemlich bewegliche, in den verschiedenen Röhren gelbliche bis bräunliche Flüssigkeit. Druck beim Oeffnen der Röhren nicht bedeutend.

Durch verdünnte warme Salzsäure wurde die Reaktionsmasse, unter Ausscheidung von viel aufschwimmender öliger Flüssigkeit, gelöst. Diese Flüssigkeit ging beim Kochen mit Wasser zum grössten Theil und zwar farblos über; wir haben sie unter Benutzung von Aether gesondert, dann getrocknet, schliesslich fraktionirt destillirt. Das Sieden erstreckte sich von 120 bis über 200°, aber die Hauptmenge ging von 120 bis 130°, dann 170 bis 180° über, während Caprylen bei 125.4, der Caprylalkohol bei circa 178° destillirt. Zweifellos waren Caprylen und noch unveränderter Alkohol (auch am charakteristischen Geruch erkennbar) zugegen.

Ihr Verhältniss variirte übrigens bei den verschiedenen Versuchen ganz bedeutend.

Der nach dem Abdestilliren des Caprylens und Caprylalkohols gebliebene ölige Rückstand löste sich direkt in Aether, wurde in dieser Lösung von der darunter befindlichen, sauren Flüssigkeit getrennt und dann letztere, nach noch vorangegangener Verjagung des gelösten Aethers, mit überschüssiger Natronlauge versetzt.

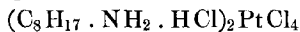
Aufschwimmend erschien, obgleich in nur geringer Menge, ein nahezu farbloses Oel, welches mit Wasserdampf in vorgelegte Salzsäure destillirt, als salzsaure Verbindung durch absoluten Alkohol vom mitentstandenen Salmiak getrennt und auch weiter so verarbeitet wurde, wie dies für das primäre Octylamin angegeben worden ist.

Auf solchem Wege ergab sich eine farblose Oelbase, welche aromatisch aber zugleich moderähnlich roch, ganz intensiv die Pseudocyanürreaktion lieferte und nahezu vollständig von 174 bis 177° destillirte, während Caprylamin bei 175^o¹⁾ sieden soll.

Dass sich dieses Amin gebildet hatte, bestätigte die Untersuchung des Platindoppelsalzes.

Durch Platinchlorid fiel aus der salzsauren Lösung der Base eine pulverige bis körnige, scheinbar amorphe, goldgelbe Substanz, welche sich kaum in Wasser, aber reichlich in warmem Alkohol löste und aus dieser Lösung beim Eindunsten (über Paraffin) in goldgelben Blättchen anschoss. Nach dem Trocknen bei 110° stachen die Krystalle ins Orangefarbene.

Ihr Platingehalt sprach für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Platin	29.13	29.02 pCt.

Das von der salzsauren Lösung des Caprylamins mit Aether getrennte Oel (s. o.) wurde, nach Abdestillation des Aethers, mit Lauge erwärmt und geschüttelt, wieder unter Benutzung von Aether gesondert, durch Aetzkali getrocknet, endlich fraktionirt destillirt.

Bis 200° versiedete etwa $\frac{1}{7}$ oder $\frac{1}{6}$ allen Oels; eine bedeutende Partie destillirte von 200—300°, aber die Hauptmenge von 300—380°, Rückstand nur gering. Die Fraktion 200—300° gab bei erneuter Destillation reichlich Theile, welche von 150—250° siedeten. Diese Theile wurden zur Fraktion vom niedrigsten Siedepunkt, also bis 200°, gesetzt, dann alles mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei die Hauptmenge sich löste. Als Rückstand blieb eine noch ölige Substanz.

Die salzsaure Solution hinterliess auf dem Wasserbadc eine feste, stellenweise deutlich blättrig krystallinische Masse, welche sich ziemlich leicht in Wasser löste und auf Laugezusatz ein hellgelbes, aufschwimmendes Oel abschied. Das Oel destillirte beinahe vollständig von 173—177°, und es stimmte auch sonst wie für sich so im Platindoppelsalz mit dem Caprylamin überein.

Gefunden 29.16 pCt. Platin; berechnet s. a. a. O.

Durch abgestufte Destillation der oberhalb des primären Amins siedenden Oele erhielten wir eine Fraktion, die von 260—270°, eine andere und zwar grössere, welche von 360—370° destillirte. Ganz constantes Sieden war übrigens ebenso wenig zu erzielen, als bei dem Trioctylamin.

Auch scheinen hier, nicht anders wie bei dem sekundären und tertiären Octylamin, schon geringe Einmischungen grossen Einfluss

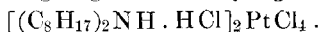
¹⁾ Cahours, Ann. Chem. Pharm. 92, 399.

auf die Cohäsions-, bezw. auf die Siedepunktverhältnisse der Flüssigkeit auszuüben, also ähnlich wie z. B. beim Phenäthylamin und andern Phenalkylaminen.

Das bei 270 und 280° destillierte farblose, aromatisch riechende Oel bildete mit Chlorwasserstoff ein weisses krystallinisches Salz, doch war es nicht völlig frei von schmieriger Substanz.

Durch Weingeist ging die Salzsäureverbindung leicht in Lösung. Diese wurde durch Platinchlorid zunächst nicht gefällt; aber beim Abdunsten (über Paraffin) krystallisirten, allerdings nur in einem Falle, feine gelbe Blättchen, sonst schied sich regelmässig ein braunes, ins Röthliche ziehendes, ziemlich zähes Oel aus, welches mit Wasser abgewaschen, dann über Schwefelsäure und schliesslich bei 110° getrocknet wurde. Leicht flüssig bei 110°, nahm die Platinverbindung in der Kälte eine zähe Beschaffenheit an.

Der Platingehalt von Präparaten mit Base verschiedener Darstellung stimmte nur ungenügend auf denjenigen nach der Formel:



	Berechnet	Gefunden		
Platin	21.82	20.90	22.75	22.50 pCt.

Bessere Ergebnisse brachte die Untersuchung des analogen Golddoppelsalzes.

Die secundäre Base wurde in salzsaurer weingeistiger Lösung mit überschüssigem Goldchlorid versetzt und diese dann langsam abdunsten gelassen. Zuerst erschienen goldgelbe Blättchen, aber nicht ohne etwas ölige Einnischung; später aus der abgegossenen Mutterlauge krystallisirten nur noch Blättchen.

Die Blättchen wurden mit wenig Weingeist, dann mit Wasser abgewaschen, hierauf im Exsiccator, endlich bei 100—110° getrocknet, wobei sie in Fluss geriethen; aber beim Erkalten entstand wieder eine feste, blättrig krystallinische Masse, jedoch von etwas dunklerer Farbe.

Der Goldgehalt sprach für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Gold	33.87	33.63 pCt.

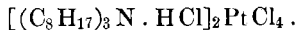
Die Dampfdichte der zwischen 260—270° siedenden Oelbase, welche im Phenanthrendampf ermittelt wurde, bestätigte, dass secundäres Caprylamin erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	8.33	8.49 pCt.

Weiter kam in Betracht das gegen 370° kochende basische Oel, vermuthlich Tricaprylamin.

Die Oelbase wurde in Aether gelöst, mit Chlorwasserstoff behandelt, der Aether verdunstet, wobei nur Oel zurückblieb. Das Oel löste sich leicht in Weingeist. Durch Platinchlorid entstand zunächst keine Fällung, aber beim Eindunsten setzte die Lösung ein rothbraunes Oel ab, dass allmählich in eine kompakte, harzig sich anfühlende, scheinbar schwach krystallinische Masse übergang. Dieselbe schmolz leicht beim Erwärmen, wurde mit Wasser gut gewaschen, hierauf getrocknet zuletzt bei 100—110°.

Zwei Präparate verschiedener Darstellung stimmten, nach dem Platingehalt, auf die Verbindung:



	Berechnet	Gefunden	
Platin	17.43	17.18	17.24 pCt.

Der Versuch, die Dampfdichte des Tricaprylamins bei einer wenig oberhalb 400° gelegenen Temperatur festzustellen, ist misslungen. Wie unter solchen Umständen auch bei der Octylbase, trat ganz unverhältnissmässig viel Gas auf — wohl sicher in Folge einer tiefgreifenden Zersetzung.

Die Ausbeute an Caprylaminen war im Ganzen weit geringer als diejenige an den isomeren Octylbasen.

50 g Caprylalkohol gaben z. B. 13 g der verschiedenen Amine.

Davon siedeten bei der ersten Destillation über 2 g noch unter 200°, 3.5 g von 200—300°, weitere 3.5 g von 300—350°, endlich 4 g von 350—380°.

Geringer schmieriger Rückstand. — Die Ausbeute an primärem Amin war auch absolut, also auf den angewandten Alkohol bezogen, grösser wie diejenige an der analogen Octylverbindung.

An Nichtbasen wurden auf erwähnte 50 g Caprylalkohol erhalten, bzw. zurückerhalten: 15 g von 120—130°, anderseits 11 g von 170—180° siedende Substanz, also Caprylen und intakter Alkohol. Was noch oberhalb 180° destillirte, war nur sehr unbedeutend.

Aethylalkohol.

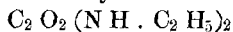
Absoluter Aethylalkohol und Chlorzinkammoniak, gleiche Moleküle, reagiren zwar bei 200—220°, wie ein vorläufiger Versuch zeigte, unter Bildung von organischen Aminen (Pseudocyanürreaktion), aber nicht in erheblichem Belange.

Daher wurde während acht Stunden höher, auf 260°, erhitzt. Die Versuchsröhren enthielten nun eine krystallinische Masse von ähnlichem Aussehen wie bei den Versuchen mit anderen Alkoholen, zudem eine ölige Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhren entwich sehr viel

mit leuchtender Flamme brennendes Gas, offenbar Aethylen. Auffallend war der durchdringende Geruch nach Pyridinbasen.

Die Reaktionsmasse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, sehr gut gekühlt, hierauf allmählich und bis zum Ueberschuss mit Lauge versetzt, wobei sich viel aufschwimmendes Oel bildete. Dasselbe ist mit Wasserdampf destillirt, an Salzsäure gebunden und vom mit-entstandenen Salmiak, nach üblichem Verfahren, durch absoluten Alkohol getrennt worden. Der alkoholische Auszug hinterliess auf dem Wasserbade in bedeutender Menge eine geschmolzene Substanz, welche beim Erkalten grossblättrig krystallinisch erstarrte. Dieselbe wurde in einer Kältemischung mit concentrirter Kalilauge versetzt, das abgeschiedene Oel gesondert, mit Aetzkali getrocknet, dann destillirt. Bis 100° gingen etwa drei Viertel des Oels über, davon die Hauptmenge von 30—70°; das noch übrige Viertel, welches besonders ausgesprochen nach Pyridin roch, destillirte bis auf sehr wenig Rückstand von 100—180°. Dieses letzte Destillat ist noch nicht näher untersucht worden.

Das Destillat unter 100° gab in durchdringender Weise die Pseudocyanürreaktion, ferner die Senfölkreaktion, enthielt hiernach primäres Aethylamin. Andererseits entstand beim Vermischen der bis 40° aufgefangenen Basenfraktion mit Oxaläther sehr leicht eine weisse, krystallinische Substanz, welche sich in heissem Wasser löste, daraus beim Erkalten in langen feinen Nadeln anschoss und in der Zusammensetzung mit dem Diäthyloxamid:



übereinstimmte.

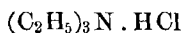
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	50.00	49.96 pCt.
Wasserstoff	8.33	8.24 »

Diäthyloxaminsäureäthylester, also eine in Wasser unlösliche Substanz, wurde auch bei sehr anhaltendem Erhitzen der von 30—70° destillirten Amine mit trockenem Oxaläther auf 100—120° nicht oder doch nur in sehr geringem Betrag erhalten — vielleicht wegen der nicht richtig getroffenen Menge an Oxaläther. Dagegen liess sich, nach der Methode von Geuther¹⁾ für Diäthylnitrosamin, ein Oel darstellen, welches durchaus die Eigenschaften dieser Verbindung zeigte.

Um auf Triäthylamin zu prüfen, wurde die Base, welche nach wiederholter Fraktionirung (behufs möglichster Ausscheidung pyridinartiger Basen) von 85—90° siedete, in Salzsäure gelöst, als Ferrocyanür gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Lauge versetzt, das erhaltene Oel mit Aetzkali entwässert, dann destillirt, wobei es gegen 90° überging.

¹⁾ Geuther, Ann. Chem. Pharm. 128, 152.

Die mit solcher Base dargestellte, krystallinische, schliesslich bei 100 — 110° getrocknete Salzsäureverbindung besass den für die Verbindung:



verlangten Chlorgehalt.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	25.82	25.77 pCt.

Also entstehen bei der Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Aethylalkohol das Monäthyl- bis Triäthylamin.

Eine Tetraäthylammoniumverbindung war nicht nachzuweisen. Die, nach Abdestillation der rohen Basen mit Natronlauge, zurückgebliebene Masse wurde in eine Kupferretorte gebracht, völlig eingetrocknet, dann hoch erhitzt, ohne dass aber mehr denn Spuren einer durchdringend nach Pyridin riechenden Substanz übergingen.

Die Ausbeute an den verschiedenen Aminen war eine nicht unerhebliche, so wurden auf 50, dann 95 g Alkohol 23 und 43 g Oelbasen erhalten.

Hinsichtlich der Siedepunktverhältnisse sei beispielsweise noch erwähnt, dass auf obige 43 g bei der ersten Destillation übergingen: 5 g bis 30°, von da bis 70° 21 g, weitere 6 g bis 100° und oberhalb 100° noch 10 g.

Beiläufig sind auch ein paar Versuche über das Verhalten des Holzgeistes zu Chlorzinkammoniak ausgeführt worden.

Genannte Substanzen reagiren bei 200—220° in erheblichem Betrage. Das Versuchsrohr enthielt, nach im Ganzen 16stündigem Erhitzen, eine theils weisse, theils bräunliche, mehr oder weniger krystallinische Masse, sowie flüssige Theile. Druck im Rohr nicht bedeutend.

Bei üblicher Verarbeitung der Reaktionsmasse, unter Abdestillation mit Natronlauge in vorgelegte Salzsäure u. s. w., wurde schliesslich ein überwiegend blättrig krystallinisches, zerfliessliches, auch in absolutem Alkohol leicht lösliches Salz erhalten, das die Senföl- und Pseudocyanürreaktion ganz intensiv lieferte und hiernach zweifellos primäres Methylamin enthielt.

Durch gelbes Blutlaugensalz entstand in der wässrigen Lösung des Salzes ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher, mit Lauge erwärmt, in hohem Grade den Geruch nach Häringslake verbreitete — und war somit Trimethylamin zugegen.

Dass sich gleichfalls Dimethylamin, also das Durchgangsprodukt von Monomethyl- zum Trimethylamin, gebildet hatte, ist wohl von vornherein so gut wie sicher.

Zusammenfassung.

Werden Alkohole der Aethylreihe mit Chlorzinkammoniak erhitzt, so entstehen Mono-, Di- und Trialkylamine.

Derart verhalten sich wenigstens der Isobutyl-, Octyl-, Caprylalkohol, der Weingeist und Holzgeist.

Bei 200—220° war die Reaktion, ausser beim Holzgeist, nur wenig erheblich, dagegen sehr bedeutend bei 250—260°. Dieselbe lieferte gegen 50 ja bis 75 pCt. vom Gewicht des benutzten Alkohols an Aminen. Doch bildete der Caprylalkohol, also ein sekundärer Alkohol, eine Ausnahme, resp. betrug die Aminaubeute nur etwa 25 pCt. seines Gewichts.

Von den so erhaltenen Aminen sind überhaupt noch nicht bekannt das sekundäre und tertiäre wie Octyl- so Caprylamin.

Die Dioctylbase ist eine weisse, langnädlig krystallinische Substanz, welche auffallend nach Talg riecht, bei 36.5° schmilzt und gegen 300° siedet. Sie liefert mit Salzsäure ein blättrig krystallinisches, in Wasser sehr wenig lösliches Salz:



Die Platindoppelverbindung:



löst sich kaum in Wasser, aber reichlich in Weingeist, und krystallisirt daraus in hellgelben Blättchen.

Das tertiäre Octylamin, für gewöhnlich ein farbloses Oel, geht nach möglichster Reinigung in eine weisse, krystallinische Substanz über, riecht schwach aromatisch, siedet bei 365—367°.

Sein Platindoppelsalz:



wurde als eine rothbraune, ölige bis klebrige Masse erhalten.

Das sekundäre und ebenso das tertiäre Caprylamin sind ölige Flüssigkeiten von aromatischem Geruch; ersteres destillirt gegen 270°, letzteres etwas oberhalb des Siedepunktes vom Quecksilber.

Ihre Salze haben im Ganzen geringe Krystallisationstendenz. Doch schoss die Golddoppelverbindung des Dicaprylamins:



aus Weingeist an in hübschen, goldgelben Blättchen.

Die Versuche über die Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Alkohole sollen weiter fortgesetzt und namentlich auch auf mehrwerthige Alkohole ausgedehnt werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1884.