

147. A. W. Hofmann: Noch Einiges über die Amine der Methyl- und Aethylreihe.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXX.]

(Eingegangen am 14. März.)

Als ich vor mehr als dreissig Jahren eine Reihe von Gliedern dieser Gruppe kennen lehrte, habe ich auch, soweit mir dies damals möglich war, die Siedepunkte derselben zu bestimmen gesucht. Die ersten bahnbrechenden Untersuchungen über die Siedepunktregelmässigkeiten von Hermann Kopp lagen damals bereits vor und Jeder, der einen neuen Körper auffand, fühlte im Interesse der Weiterführung jener Untersuchungen das Bedürfniss, die Siedetemperatur desselben mit Sorgfalt zu ermitteln. Wie sehr ich aber auch damals bemüht gewesen war, das Dimethyl- und Trimethylamin, sowie das Diäthyl- und Triäthylamin, mit denen ich mich vorzugsweise beschäftigt hatte, nach dieser Richtung hin genau zu erforschen, so waren mir doch bezüglich der Richtigkeit der gewonnenen Daten, insbesondere der die Methylkörper betreffenden, stets einige Zweifel geblieben, welche im Hinblick auf die Nothwendigkeit mit verhältnissmässig kleinen Mengen vielleicht noch nicht absolut reiner Substanzen zu arbeiten gewiss gerechtfertigt erschienen.

Da einige dieser Verbindungen überdies unterhalb der gewöhnlichen Temperatur sieden, ein Umstand, der die richtige Bestimmung des Siedepunkts wesentlich erschwert, so habe ich schon seit Jahren den Wunsch gehegt, diese Bestimmungen zu wiederholen.

In den Jahrzehenden, welche seit der Entdeckung der Alkoholbasen verflossen sind, hat diese Körpergruppe das Interesse der chemischen Forscher mit Vorliebe in Anspruch genommen. Die Alkylamine gehören heute zu den bekanntesten Körpern, welche in zahlreichen Reactionen umfassende Verwerthung gefunden haben und noch finden. Sie werden daher auch gegenwärtig in grösserem Maassstabe von den chemischen Fabriken hergestellt und ich ergriff deshalb mit Vergnügen die mir durch das freundliche Entgegenkommen meines Freundes, Hrn. Dr. Bannow, des jetzigen Leiters der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, gebotene Gelegenheit, um die ihm zur Verfügung stehenden Vorräthe von diesen Basen zu einer erneuten Prüfung ihrer physikalischen Eigenschaften zu verwerthen. Ich glaubte, dass ich diese vortreffliche Gelegenheit, die alten Siedepunktszweifel zu lösen, um so weniger vorübergehen lassen dürfe, als auch der scharfe Frost in jenen Tagen — das Thermometer zeigte eine Temperatur von 10 bis 12° unter 0° — die Bestimmung des Siedepunkts dieser flüchtigen Substanzen wesentlich zu erleichtern versprach. Ich erfuhr bei dieser Gelegenheit mit einiger

Genugthuung, dass diese grossen Quantitäten — sämtliche Amine waren durch eine stattliche Anzahl von Kilogrammen vertreten — ausschliesslich nach dem von mir ursprünglich angegebenen Verfahren, nämlich durch die Einwirkung von Brommethyl und Bromäthyl auf Ammoniak, gewonnen worden waren. Obwohl seit jener Zeit nicht wenige andere Darstellungsmethoden in Vorschlag gebracht worden sind — ich selbst habe noch in den letzten Jahren für die Erzeugung der primären Amine die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf die Säureamide empfohlen¹⁾ — so hat sich doch, wie mich Dr. Bannow versichert, für die Darstellung der aliphatischen Amine im Grossen, kein anderer Process in ähnlicher Weise leicht ausführbar und ergiebig erwiesen, als die Wechselwirkung zwischen dem Ammoniak und den Alkylhalogeniden.

Hrn. Dr. Bannow bin ich zu lebhaftem Dank für die liebenswerthe Bereitwilligkeit verpflichtet, mit welcher er, auf alle meine Wünsche eingehend, mir die umfassenden Hilfsmittel seines Laboratoriums für die Ausführung der Versuche zur Verfügung stellte.

Zu den Siedepunktsbestimmungen diente ein Apparat, im Allgemeinen demjenigen nachgebildet, welchen Dr. Bannow²⁾ als Referent der von dem Verein für die Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands ernannten Commission zur Ausbildung der analytischen Methode der fractionirten Destillation vorgeschlagen hat. Das Gefäss, welches in den Werkstätten von Adlershof zur genauen Feststellung der Siedepunkte sämtlicher von der Fabrik in den Handel gebrachter Präparate angewendet wird, ist aus etwas mehr als $\frac{1}{2}$ mm starkem Platinblech gefertigt und besteht aus zwei mit Flanschen versehenen Halbkugeln von etwa $7\frac{1}{2}$ cm Durchmesser, welche nach Einschlebung eines Papperinges zwischen die Flanschen mittelst Packschrauben gedichtet werden.

Für die im Folgenden aufgeführten Versuche wurde in den Hals der oberen Halbkugel ein Kork eingefügt, welcher ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser und 15 cm Höhe trug. Dieses Rohr umgab, unten mit einem Korke geschlossen, ein Glasmantel, zur Aufnahme abgekühlten Salzwassers bestimmt, welches man durch ein am unteren Ende des Mantels angebrachtes mit einem Quetschhahn geschlossenes Röhrchen nach Bedürfniss abfliessen lassen konnte. Das obere Ende des Rohres war mit einem Korke verschlossen, an welchem das Thermometer hing. Dieses war, da das rechtwinklig angelöthete Abzugsrohr nur wenige cm unterhalb des Korks austrat, seiner ganzen Länge nach von dem Dampfe der siedenden Flüssigkeit umhüllt. Aus dem Abzugsrohre

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XV, 762.

²⁾ Bannow, die chemische Industrie 1886, 328.

gelangte der Dampf durch einen geeignet gebogenen Vorstoss in einen Literballon, welchen man durch eine kräftige Kältemischung (1 Theil Kochsalz und 3 Theile Eis) abgekühlt hatte. Was sich hier nicht verdichtete, wurde von kaltem Wasser absorhirt. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man Sorge getragen hatte, zwischen dem Verdichtungsballon und dem Absorptionsgefäss eine leere Woolf'sche Flasche einzuschalten, um bei momentan stockender Dampfbildung ein Zurücksteigen des Wassers bis in den Verdichtungsballon zu verhindern. Aus dem Spiele der Flüssigkeitssäule in der Röhre, welche in das Absorptionswasser tauchte, liess sich der Gang der Destillation mit Genauigkeit verfolgen.

Bei den Siedepunktsbestimmungen wurde, wenn die Lufttemperatur nicht unterhalb der beobachteten Siedetemperatur lag, die Temperatur des Dampfrohrs durch in den Mantel gegossenes abgekühltes Salzwasser hinreichend herabgestimmt. Das Thermometer, ein Geissler'sches, in fünftel Grade getheilt, war mit einem Normalthermometer der physikalischen Reichsanstalt verglichen worden.

Für jede Siedepunktsbestimmung wurden 100 ccm des mehrmals über metallischem Natrium destillirten Amins in Anwendung gebracht.

Amine der Methylreihe.

Methylamin. Der Siedepunkt der monomethylirten Base war bisher nicht bestimmt worden. Wurtz¹⁾, der Entdecker des Methylamins giebt nur an, dass sich das Methylamin einige Grade unter dem Gefrierpunkte des Wassers verdichte. Dies bewahrheitete sich sofort bei unseren Versuchen. Die Verdichtung des Methylamingases gelang ohne alle Schwierigkeit durch eine Kältemischung von Salz und Eis. Die Reinheit der aus dem mehrfach umkrystallirten Chlorhydrate gewonnenen Base war auf die Weise erhärtet worden, dass man eine kleine Menge des Amins in ein Glasröhrchen eingeschmolzen, gewogen und letzteres unter einem gemessenen Volum Normalensäure zerbrochen hatte. Das angewandte Präparat zeigte einen Titre von 100.2 pCt. Titirt man das Methylamin, ohne es einzuschmelzen, so erhält man in Folge der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Base stets einen zu niedrigen Titre.

Das verdichtete Methylamin raucht stark an der Luft. Das Volumgewicht der Base wurde bei -10.8° zu 0.699 gefunden.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 768.35, Lufttemperatur $+4^{\circ}$. Dauer des Versuchs 25 Minuten. Siedepunkt -6° bis -5.5° .

¹⁾ Wurtz, Ann. chim. phys. [3] XXX, 449.

Es schien mir nicht ohne Interesse, das Verhalten des flüssigen Methylamins bei sehr niedriger Temperatur zu prüfen. In einem Bade von Aether und starrer Kohlensäure verändert sich, wie bereits Wurtz beobachtet hat, die flüssige Base nicht. Es ist aber bekannt, dass Faraday¹⁾ auch das flüssige Ammoniak in der gedachten Kältemischung nicht zum Erstarren bringen konnte. Erst als er noch die Luftpumpe zu Hülfe nahm, sah er das Ammoniak zu Krystallen erstarren, welche bei -103° schmolzen. Jedoch auch im luftverdünnten Raume zeigte das Methylamin keine Neigung zum Festwerden. Der Versuch wurde nach dem von Loir und Drion²⁾ angegebenen Verfahren angestellt, indem man zwischen die Luftpumpe und die das Methylamin enthaltene Röhre, welche im Aether-Kohlensäure-Bade stand, eine mit schwefelsäuregetränktem Bimstein gefüllte Flasche einschaltete. Das in das Methylamin eintauchende Alkoholthermometer zeigte bei einer 5 Minuten lang andauernden Druckverminderung bis auf 15 und selbst 10 mm eine Temperatur von -75° . Das Methylamin war vollkommen flüssig geblieben.

Dimethylamin. Den Siedepunkt dieser Base habe ich³⁾ schon früher einmal bestimmt. Das damals zum Versuche verwendete Amin war von dem gleichzeitig in der Reaction zwischen Brommethyl und Ammoniak auftretenden Monomethyl- und Trimethylamin, durch Umwandlung in den Dimethyloxaminsäureäthyläther mittelst Oxalsäureäther, getrennt worden. Die aus dem Dimethyloxamat durch Alkali befreite Base war zur Entwässerung über Natrium destillirt. Den Siedepunkt des so gewonnenen Amins fand ich zwischen 8 und 9° . Barometerstand und Lufttemperatur sind in der veröffentlichten Notiz leider nicht angegeben.

Für die Wiederholung des Versuchs war die aus Brommethyl und Ammoniak gewonnene Base in die Nitrosoverbindung übergeführt und nach Abscheidung aus derselben mit Salzsäure mehrfach über Natrium destillirt worden. Das so erhaltene Amin zeigte bei -5.8° das mit Hülfe des Pyknometers bestimmte Volumgewicht 0.6865.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 764.1. Lufttemperatur -5.8° . Dauer des Versuchs 20 Minuten. Siedepunkt $7.2-7.3^{\circ}$.

Versuche, das Dimethylamin zum Erstarren zu bringen, genau so angestellt, wie die für das Methylamin angegebenen, waren erfolglos.

¹⁾ Faraday, Ann. chim. phys. [3] XV, 278.

²⁾ Loir und Drion, Lieb. Ann. CXX, 211.

³⁾ Hofmann, R. Soc. Proc. XII, 332, (1862—63).

Trimethylamin. Kurz nachdem ich die Base durch Destillation des Tetramethylammoniumhydroxyds gewonnen hatte, war von einem meiner Schüler, Hrn. Henry Winkles¹⁾, die von Wertheim in der Häringslake aufgefundene und für Propylamin gehaltene Base näher studirt und als identisch mit dem aus der Ammoniumbase gewonnenen Trimethylamin erkannt worden. Diese Base stand in erheblicher Menge zur Verfügung, so dass der Siedepunkt ohne Schwierigkeit bestimmt werden konnte. Er hatte sich bei 4 bis 5° ergeben.

Als ich später, wie im vorigen Paragraphen angeführt worden ist, den Siedepunkt des Dimethylamins bei 8 bis 9° gefunden hatte, glaubte ich das Ergebniss des Versuchs mit dem Trimethylamin bezweifeln zu sollen, da es mir unwahrscheinlich schien, dass das Dimethylamin mit dem niedrigeren Moleculargewichte höher siede als das Trimethylamin. Aus diesem Grunde wurde gleichzeitig mit der Siedepunktsbestimmung des Dimethylamins und bei demselben Barometerstande auch der Siedepunkt des Trimethylamins noch einmal bestimmt²⁾. Der mit allerdings nur einer kleinen Menge von Base ausgeführte Versuch ergab den Siedepunkt 9°. Nach dieser Bestimmung würden Dimethylamin und Trimethylamin bei derselben Temperatur sieden.

Für die neuerdings ausgeführte Siedepunktsbestimmung war die Base aus Tetramethylammoniumhydroxyd gewonnen und zur vollständigen Entwässerung mehrmals über Natrium destillirt worden. Das Volum-Gewicht, mit dem Pyknometer bestimmt, betrug 0.662 bei — 5.2°.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 764.6. Lufttemperatur — 5.2°. Dauer des Versuchs 20 Minuten. Siedepunkt 3.2 bis 3.8°.

Aus diesem Versuche erhellt, dass die ursprüngliche Bestimmung des Siedepunktes des Trimethylamins die richtige war und dass also das Trimethylamin wirklich niedriger siedet als das Dimethylamin. Der Irrthum in der späteren Bestimmung ist theilweise wohl durch die kleine Menge des Amins, welche zur Verwendung kam, verursacht worden, theilweise aber gewiss auch durch Nichtbeachtung der Lufttemperatur, was auch erklären würde, weshalb die Siedepunkte des Dimethylamins und des Trimethylamins bei derselben Temperatur gefunden wurden.

Das Trimethylamin bleibt wie die beiden anderen methylirten Amine bei 10 mm Druck und — 75° flüssig.

Bei dieser Gelegenheit soll nicht unerwähnt bleiben, dass das Trimethylamin, wie Dr. Bannow beobachtet hat, in der Kälte ein krystallisirtes Hydrat bildet, welches bei 4.3° schmilzt. Nach einer

¹⁾ Winkles, Journ. chem. soc. VII, 62, (1855).

²⁾ Hofmann, a. a. O.

approximativen Bestimmung enthält dasselbe etwa 30 pCt. wasserfreien Trimethylamins. Dies würde ungefähr einer Verbindung von 1 Mol. Trimethylamin mit 7 Mol. Wasser entsprechen. Eine solche Verbindung, welche etwas mehr als 31 pCt. wasserfreier Base enthalten würde, hat jedoch nur geringe Wahrscheinlichkeit. Diese Verbindung verdient genauer untersucht zu werden.

Amine der Aethylreihe.

Gelegentlich der Versuche über die Methylkörper sind auch die äthylirten Basen noch einmal bezüglich ihrer Siedepunkte geprüft worden, obwohl hier keine erheblichen Abweichungen von den bereits bekannten Siedetemperaturen erwartet werden durften.

Aethylamin. Wurtz¹⁾, der Entdecker, hat das Volum-Gewicht desselben 0.6964 bei 8° gefunden. Nach demselben Beobachter liegt der Siedepunkt unter Normaldruck bei 18.7°.

Die für den folgenden Versuch verwendete Base, war aus dem vielfach umkrystallisirten Chlorhydrate dargestellt worden. Das Volum-Gewicht wurde bei -2° zu 0.708 gefunden. Die

Siedepunktsbestimmung

bei dem Barometerstand 768.35 und der Lufttemperatur + 4° führte zu einem Ergebniss, welches mit dem von Wurtz beobachteten nahezu übereinstimmte.

Auch das Aethylamin wird bei einem Druck von 10 mm und einer Temperatur von -75° nicht starr.

Diäthylamin. In der Abhandlung, in welcher ich diese Base zuerst beschrieben habe²⁾, ist der Siedepunkt bei 57.5° angegeben. Diese Bestimmung wurde kurz nach der Entdeckung des Diäthylamins zu einer Zeit gemacht, in welcher nur noch eine sehr geringe Menge dieser Base zur Verfügung stand. Viele Jahre später ist die Untersuchung der Eigenschaften des Diäthylamins von A. C. Oudemans³⁾ wieder aufgenommen und mit peinlichster Sorgfalt ausgeführt worden. Das für die Versuche gebrauchte Material stammte aus den Kahlbaum'schen Werkstätten. Oudemans fand das Volum-Gewicht 0.72623 bei 0° und den Siedepunkt 55.5° bei dem Barometerstand 759, also 2° niedriger als ich ihn beobachtet hatte.

Das für die neue Siedepunktsbestimmung verwendete Diäthylamin war aus der Nitroverbindung gewonnen worden. Mehrmals über metallischem Natrium destillirt, zeigte es das Volum-Gewicht 0.7107 bei 15°.

¹⁾ Wurtz, Ann. chim. phys. [3] XXX, 471.

²⁾ Hofmann, R. S. Proc. XI, 67.

³⁾ Oudemans, Rec. trav. chim. Pays-Bas I, 59.

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 767.8; Lufttemperatur 20°. Dauer des Versuchs 15 Minuten. Siedepunkt 55.5 bis 56°.

Das Diäthylamin — seltsame Ausnahme — erstarrt leicht und schnell unter gewöhnlichem Druck bei einer Temperatur von -50° zu einer krystallinischen Masse. Bei -40° sind die Krystalle bereits wieder vollständig geschmolzen. Da kein anderes der von mir untersuchten Alkylamine fest wurde, so war ich zunächst geneigt, ein zufälliges Eindringen von Wasser anzunehmen. Aber die Erscheinung blieb unverändert auch nachdem die Base nochmals über metallischem Natrium rectificirt worden war.

Triäthylamin. Die in meiner Abhandlung angegebene Siedepunktsbestimmung dieser Base stammt ebenfalls aus der Zeit unmittelbar nach ihrer Entdeckung. Der Siedepunkt wurde damals bei 91° gefunden, später hat Brühl¹⁾ den Siedepunkt 89 bis 89.5° bei 336.5 mm Barometerstand gefunden.

Für die Wiederholung des Versuchs war das Triäthylamin aus Teträthylammoniumhydroxyd dargestellt worden; es zeigte das Volumgewicht 0.735 bei 15° .

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 767.8; Lufttemperatur 20°. Dauer des Versuchs 18 Minuten. Siedepunkt 89 bis 90° .

Bei einem Druck von 10 mm und einer Temperatur von -75° erhielt sich das Triäthylamin vollkommen flüssig.

148. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber das dritte Benzildioxim²⁾.

(Eingegangen am 14. März.)

Einleitung.

Als wir vor Jahresfrist auf Grund eingehender Untersuchungen zu der Ueberzeugung gelangt waren, dass die damals bekannten beiden isomeren Benzildioxime gleiche chemische Structur besäßen, suchten wir in weiterer Verfolgung der van't Hoff'schen Anschauungen die

¹⁾ Brühl, Lieb. Ann. CC, 186.

²⁾ Der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 13. März 1889.