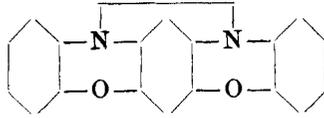


Nach dieser Synthese kann dem Farbstoff nur die Formel:



zukommen, welche die chromophore Gruppe  $>N-N<$  enthält.

Zu benennen ist der Farbstoff hiernach: Triphendioxazin.

Dresden. Organ.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

### 32. Martin Freund und Paul Herrmann: Ein neues Hexylamin und ein neuer Hexylalkohol.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]  
(Eingegangen am 27. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die gesättigten Monocarbonsäuren der ersten bis fünften Kohlenstoffreihe sämmtlich bekannt sind und von den primären Alkoholen und Aminbasen nur diejenigen Körper fehlen, welche sich von Trimethylessigsäure ableiten, weist die Hexylreihe noch bedeutende Lücken auf. Von den acht theoretisch möglichen Säuren sind bisher sieben gefunden worden; man kennt jedoch nur vier primäre Alkohole und sogar nur zwei zugehörige Amine. Wir haben die Anzahl der auf diesem Gebiete bereits bekannten Körper zu erweitern gesucht, indem wir die Darstellung einiger Derivate der Diäthyllessigsäure unternahmen.

Die Säure wurde nach der Methode von Conrad <sup>1)</sup> durch Malonsäureestersynthese gewonnen. In der betreffenden Abhandlung ist leider über die Ausbeuten keine Angabe vorhanden; wir erhielten in den meisten Fällen aus 100 g Aethylmalonat etwas über 25 g Diäthyllessigsäure.

Da Chlorid und Anhydrid der Säure noch nicht beschrieben sind, so stellten wir zunächst diese Körper nach den üblichen Methoden dar.

#### Diäthylacetylchlorid, $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot COCl$ .

7 g Säure werden in einem kleinen Fractionskolben mit 3 g Phosphortrichlorid gemischt und die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen. Man erhält durch vorsichtige Destillation 5 g eines an

<sup>1)</sup> Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 138.

der Luft stark rauchenden Liquidums von stechem Geruch, welches nach mehrmaligem Fractioniren bei 134—137° siedet.

Eine Chlorbestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt.

0.1884 g Substanz gaben 0.2023 g Chlorsilber.

	Theorie	Versuch
Cl	26.39	26.56 pCt.

#### Diäthylsigsäureanhydrid, $[(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CO]_2O$ .

Wenn eine Lösung von 8 g Säure in verdünntem Alkohol mit Soda versetzt wird, so bildet sich unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure das Natriumsalz; nach dem Eindampfen wird es mit absolutem Alkohol extrahirt und durch Verdunsten des Lösungsmittels als weisses, sehr hygroskopisches Pulver erhalten. Auf Zusatz von 4 g des Chlorides erhitzt sich die Masse stark; sie wird der Destillation unterworfen und der über 210° siedende Antheil für sich aufgefangen.

Schliesslich gewinnt man das Anhydrid als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, deren Siedepunkt bei 230° liegt.

Eine Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0.2008 g Substanz gaben 0.4921 g Kohlensäure und 0.1897 g Wasser.

	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	67.29	66.83 pCt.
H <sub>22</sub>	22	10.28	10.50 »
O <sub>3</sub>	48	22.43	— »
	214	100.00	

#### Diäthylacetamid, $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ .

Leitet man trockenes Ammoniakgas in die freie Säure, so entsteht unter lebhafter Erwärmung das Ammoniumsalz als ein weisses Krystallmehl. Es wird in Portionen von etwa 20 g in Einschlussröhren 5 bis 6 Stunden einer Temperatur von 240 bis 250° ausgesetzt. Nach dem Erkalten findet man die Gefässwände mit den Krystallen des Amids bedeckt, welche oft Spiesse von mehreren Centimeter Länge bilden. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 72 pCt.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erscheint das Diäthylacetamid in langen Nadeln, welche bei 105° schmelzen. Es siedet unzersetzt bei 230—235° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn die Substanz nicht vollkommen rein ist, besitzt sie einen schwachen Geruch und erstarrt in glasglänzenden Blättchen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.2178 g Substanz gaben 0.4960 g Kohlensäure und 0.2285 g Wasser.  
 II. 0.1891 g Substanz gaben 0.4322 g Kohlensäure und 0.1972 g Wasser.  
 III. 0.1789 g Substanz entwickelten 20.25 ccm Stickstoff bei 25° und 760 mm Bar.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>6</sub>	72	62.61	62.12	62.35	— pCt.
H <sub>13</sub>	13	11.30	11.61	11.64	— »
N	14	12.17	—	—	12.62 »
O	16	13.92	—	—	— »
	115	100.00			

Diäthylacetanilid, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. CH. CO. NH. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Um in das Molekül des Amids die Phenylgruppe einzuführen, wird 1 g der festen Substanz mit Anilin überschichtet und die Lösung nach Zusatz von wenig starker Salzsäure einige Zeit im Sieden erhalten. Der durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure erhaltene Niederschlag wird aus gewöhnlichem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und bildet dann feine Nadeln, die bei 124° schmelzen. Das Diäthylacetanilid ist in Wasser nahezu unlöslich. Eine Stickstoffbestimmung führte zu der erwarteten Formel:

0.2316 g Substanz entwickelten 15.8 ccm Stickstoff bei 26.5° und 757 mm Bar.

	Theorie	Versuch
N	7.33	7.51 pCt.

Diäthylacetonitril, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. CH. CN.

In einer geräumigen tubulirten Retorte mengt man 70 g Phosphorsäureanhydrid und 30 g Diäthylacetamid mit Hülfe eines Glasstabes, bis die Masse unter spontaner Erwärmung zähflüssig wird. Bei sehr allmählich gesteigerter Temperatur destillirt man sodann vom Sandbade und unterwirft das Product nochmals der Destillation. Es werden über 70 pCt. an Nitril gewonnen, welches bei 144—146° bis zum letzten Tropfen übergeht. Es bildet eine ziemlich flüchtige Flüssigkeit von angenehm ätherischem, zugleich lauchartigem Geruche; in Wasser ist es unlöslich, dagegen leicht mischbar mit Alkohol und Aether.

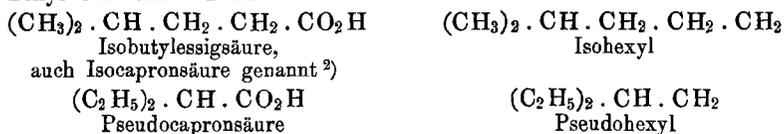
Die Analyse führte zu den von der Theorie geforderten Zahlen:  
 0.2013 g Substanz gaben 0.5467 g Kohlensäure und 0.1872 g Wasser.

	Theorie		Versuch
C <sub>6</sub>	72	74.23	74.06 pCt.
H <sub>11</sub>	11	11.34	11.52 »
N	14	14.43	— »
	97	100.00	

Das bei der Reduction des Nitrils entstehende Amin:



kann als  $\beta$ -Diäthyläthylamin oder mit Bezug auf den zugehörigen Alkohol als Diäthylcarbincarbinamin angesprochen werden. Wenn auch diese Namen für ein chemisch gebildetes Ohr noch ziemlich verständlich klingen, so ist es doch bei vielen Verbindungen des Körpers, z. B. bei einem phenylirten Harnstoffderivat, abgesehen von der sprachlichen Ungeheuerlichkeit, kaum möglich, eine unzweideutige Bezeichnung zu finden. Es sei deshalb gestattet, die Gruppe  $[(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2]$  Pseudo-hexyl zu nennen. Mit den Vorsilben Iso- und Pseudo- hat man allerdings schon viel Verwirrung angerichtet; immerhin ist die nahe Beziehung zur Pseudocaprinsäure (= Diäthylessigsäure) und der Umstand zu berücksichtigen, dass man dem symmetrisch dimethylirten Radical der sechsten Reihe bereits den Namen Isohexyl gegeben hat<sup>1)</sup> und nun ähnlich das symmetrisch diäthylirte Radical als Pseudo-hexyl bezeichnen kann:



Salzsaures  $\psi$ -Hexylamin,  $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , HCl.

Diäthylacetonitril wird mit dem zehnfachen Gewichte absoluten Alkohols gemischt und die Lösung auf dem Wasserbade in lebhaftem Sieden erhalten. Durch das Rohr des Rückflusskühlers trägt man allmählich die doppelte Menge Natrium in dünnen Scheiben ein. Wenn Natriumäthylat sich auszuschcheiden beginnt, wird Alkohol bis zur Lösung zugesetzt und die Operation schnell zu Ende geführt. Aus dem Reactionsproduct treibt man das entstandene Amin mittelst Wasserdampf über, fängt das Destillat in Salzsäure auf und dampft die Lösung zur Trockne. Um das Chlorhydrat der Base von einer Spur Chlorammonium zu befreien, wird der Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Alkohols das salzsaure  $\psi$ -Hexylamin als weisses, krystallinisches Pulver, welches ziemlich hygroskopisch ist. Das Gewicht des bei 120° getrockneten Salzes bleibt hinter der Theorie nur um wenige Procente zurück.

Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Aether oder Ligoïn umkrystallisirt, bildet der Körper feine, verfilzte Nadeln, welche gegen 187° unter Zersetzung schmelzen. Er ist äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich; aus der alkoholischen Lösung wird er seltsamer Weise durch Aether, Benzol und Ligoïn nicht gefällt.

<sup>1)</sup> Rossi, Ann. Chem. Pharm. 133, 180.

<sup>2)</sup> Köbig, Ann. Chem. Pharm. 195, 103.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Chloroform macht sich ein intensiver Isonitrilgeruch bemerkbar.

I. 0.2114 g Substanz gaben 0.4039 g Kohlensäure und 0.2220 g Wasser.

II. 0.2580 g Substanz entwickelten 23.5 ccm Stickstoff bei 22° und 757 mm Bar.

III. 0.1886 g Substanz gaben 0.1996 g Chlorsilber.

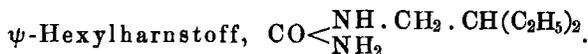
	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>6</sub>	72	52.36	52.11	—	— pCt.
H <sub>16</sub>	16	11.64	11.67	—	— »
N	14	10.18	—	10.28	— »
Cl	35.5	25.82	—	—	26.13 »
	137.5	100.00			

Das

Platindoppelsalz, PtCl<sub>4</sub>, 2 [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, HCl], wird wegen seiner unlöslichkeit leicht in goldgelben, glänzenden Schuppen erhalten, wenn man die Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt.

0.1549 g Substanz gaben 0.0500 g Platin.

	Theorie	Versuch
Pt	32.08	32.28 pCt.



Gleiche Gewichtsmengen Chlorhydrat und cyansaures Kalium werden in gemeinsamer wässriger Lösung eingedampft. Es scheiden sich alsbald Oeltropfen aus, welche beim Verdunsten des Wassers erstarren. Der Inhalt der Schale wird zur Vollendung der Reaction nochmals mit Wasser aufgenommen und zur Trockne gebracht. Wenn man nun den Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt, so geht der entstandene Harnstoff in Lösung, während Chlorkalium und überschüssiges Kaliumcyanat zum grössten Theil zurückbleiben. Zur völligen Reinigung werden die Krystalle des Harnstoffs mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt.  $\psi$ -Hexylharnstoff bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 116.5°, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich sind; Aether nimmt nur wenig auf. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0.2281 g Substanz gaben 0.4868 g Kohlensäure und 0.2346 g Wasser.

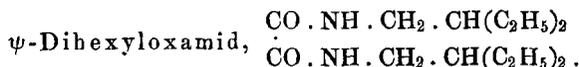
	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	58.33	58.20	pCt.
H <sub>16</sub>	16	11.11	11.43	»
N <sub>2</sub>	28	19.45	—	»
O	16	11.11	—	»
	144	100.00		

$\psi$ -Hexylamin,  $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

Das Chlorhydrat der Base wird mit absolutem Aether überschichtet und ein geringer Ueberschuss von ganz concentrirter Kalilauge zugesetzt. Das Gemisch schüttelt man so lange mit Aether aus, bis der Basengeruch verschwunden ist. Die ätherische Lösung wird noch über festem Kali getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand erhitzt. Der corrigirte Siedepunkt des  $\psi$ -Hexylamins liegt bei  $125.3^{\circ}$ .

Es riecht stark ammoniakalisch, zugleich lakenhaft, zeigt alkalische Reaction und geht an der Luft durch Absorption von Kohlensäure schnell in das zerfließliche Carbonat über.

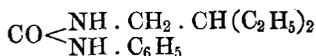
Mit Schwefelkohlenstoff tritt es unter lebhafter Wärmeentwicklung zu Krystallen von  $\psi$ -hexyldithiocarbaminsaurem  $\psi$ -Hexylamin zusammen, deren wässrige Lösung beim Erhitzen mit Sublimat einen intensiven Senfölggeruch entwickelt.



Wenn man freies  $\psi$ -Hexylamin in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Oxaläther einige Minuten unter Rückfluss erhitzt, so bleiben beim Verdunsten des Aethers Krystalle zurück, welche aus Alkohol in prächtig glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte  $144^{\circ}$  herausschiessen. Der Körper löst sich leicht in heissem Alkohol, auch in Aether, Benzol und Ligroin, ist dagegen in Wasser unlöslich.

0.1961 g Substanz gaben 0.4679 g Kohlensäure und 0.1943 g Wasser.

	Theorie		Versuch
$C_{14}$	168	65.62	65.35 pCt.
$H_{28}$	28	10.94	11.01 »
$N_2$	28	10.94	— »
$O_2$	32	12.50	— »
	<hr/>	<hr/>	
	256	100.00	

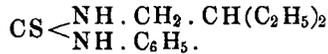
Symmetrischer Phenyl- $\psi$ -hexylharnstoff

bildet sich durch Erhitzen von  $\psi$ -Hexylamin mit der berechneten Menge Phenylcyanat in absolut alkoholischer Lösung. Der Alkohol hinterlässt beim Verdunsten ein schweres Oel, welches im Exsiccator alsbald erstarrt.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte  $70^{\circ}$  erhalten.

0.1682 g Substanz gaben 0.4346 g Kohlensäure und 0.1414 g Wasser.

	Theorie		Versuch
C <sub>13</sub>	156	70.91	70.45 pCt.
H <sub>20</sub>	20	9.09	9.34 »
N <sub>2</sub>	28	12.73	— »
O	16	7.27	— »
	220	100.00	

Symmetrischer Phenyl- $\psi$ -hexylsulfoharnstoff

wird in analoger Weise gewonnen, wenn man freies  $\psi$ -Hexylamin in absolut alkoholischer Lösung mit Phenylsenföl erhitzt. Da der Körper aus seinen Lösungsmitteln wie Alkohol, Eisessig und Aceton nicht krystallisirt, sondern als Oel zurückbleibt, so geschieht seine Reinigung in der Weise, dass die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt wird. Durch Einführung eines festen Partikels und durch Reiben der Gefäßwände geht die Emulsion allmählich in den festen Zustand über. Wenn man diese Operation 4—5 Mal wiederholt, wird der Körper in kleinen Säulen erhalten, welche bei 52—53° schmelzen.

Eine Analyse der im Luftpumpenexsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz bewies, dass noch eine geringe Verunreinigung mit Phenylsenföl vorlag.

0.2056 g Substanz gaben 0.4931 g Kohlensäure und 0.1548 g Wasser.

	Theorie		Versuch
C <sub>13</sub>	156	66.10	65.42 pCt.
H <sub>20</sub>	20	8.47	8.36 »
N <sub>2</sub>	28	11.87	— »
S	32	13.56	— »
	236	100.00	

 $\psi$ -Hexylalkohol, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · CH · CH<sub>2</sub> · OH.

Die Darstellung des zum  $\psi$ -Hexylamin gehörigen Alkohols, welcher seiner Constitution nach als Diäthylcarbincarbinol bezeichnet werden kann, wurde auf dem von Linnemann angegebenen Wege unternommen.

Es werden 15 g salzsaures  $\psi$ -Hexylamin mit einem Ueberschuss von Silbernitrit und 8 ccm Wasser bis zur vollkommenen Umsetzung digerirt. Der scharf abgesaugte Rückstand wird so lange ausgewaschen, als das Filtrat noch auf Zusatz von Alkali den basischen Geruch entwickelt. Nachdem das Waschwasser im Vacuum einige Tage stehen geblieben ist, wird der dickflüssige Schaleninhalt mit der Hauptmenge vereinigt und vom Sandbade destillirt.

Unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff entsteht der Alkohol, welcher auf dem wässrigen Destillat eine gelbliche Oelschicht bildet. Durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure entfernt man eine Spur von Amin, die bei dem Prozesse frei geworden ist und der alkoholischen Schicht basische Reaction ertheilt. Das Product wird über geglühtem kohlensaurem Kalium getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge destillirt zwischen 135 und 146°; ihr Gewicht beträgt 3 g.

Um eine Spur Wasser zu beseitigen, wird das übrigens stickstofffreie Oel über Aetzbaryt getrocknet. Durch dreimalige Fractionirung gewinnt man den Alkohol als farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 139—143° liegt.

Folgende Analyse erweist die annähernde Reinheit:

0.2302 g Substanz gaben 0.5915 g Kohlensäure und 0.2847 g Wasser.

	Theorie		Versuch
C <sub>6</sub>	72	70.59	70.08 pCt.
H <sub>14</sub>	14	13.73	13.74 »
O	16	15.68	— »
	102	100.00	

Der neue Alkohol besitzt einen campherartigen und zugleich fuseligen Geruch. Obwohl bei der Destillation kein völlig constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte, ist die Thatsache nicht zu verkennen, dass der neue Alkohol im Vergleich zu den bisher bekannten primären Hexylalkoholen ziemlich niedrig siedet. Wenn man jedoch die Siedepunkte der Alkohole mit denjenigen der zugehörigen Carbonsäuren vergleicht, so ergibt sich eine stets annähernd gleiche Differenz.

Namen	Siedepunkte	Differenz
Normale Capronsäure . . .	205°	47.8°
Normaler Hexylalkohol . . .	157.2°	
Isobutylelessigsäure . . . .	199.7°	49.7°
Isohexylalkohol . . . . .	150°	
Methylisopropylelessigsäure .	fehlt	—
Pentylcarbinol . . . . .	152.5°	
Methylpropylelessigsäure . .	195.4°	48.6°
Methylpropylcarbincarbinol	146.8°	
Hieran schliesst sich nun		
Diäthylelessigsäure . . . . .	190°	49°
Pseudohexylalkohol . . . . .	141°	