

162. P. Galewsky: Zur Kenntniss der Einwirkung des Ammoniaks auf Di- und Tri-Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlor- und Brom-Alkylene ist zuerst von Cloëz¹⁾ im Jahre 1853 untersucht worden. Die Natur der dabei gebildeten Producte der Diamine ist einige Jahre später von A. W. Hofmann²⁾ festgestellt worden, welcher eine Reihe von Untersuchungen über diese Körper und die Methoden ihrer Darstellung veröffentlicht hat. Hofmann hat gefunden, dass die günstigsten Ausbeuten bei dieser Darstellung der Diamine erzielt werden, wenn die Alkylbromide mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak längere Zeit erhitzt werden.

Von Udransky und Baumann³⁾ haben vor Kurzem gezeigt, dass Diamine aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen durch Behandeln mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge fast quantitativ in Form ihrer Benzoylverbindungen abgeschieden werden können.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Baumann habe ich einige Versuche angestellt, um mit Hilfe der genannten Benzoylchloridreaction zunächst festzustellen, ob aus Alkylbromiden und alkoholischem Ammoniak schon in der Kälte Diamine, wenn auch, wie voraussehen war, in geringer Menge gebildet wurden. Die Versuche wurden immer in der Art angestellt, dass die Alkylbromide mit der 10fachen Menge einer gesättigten alkoholischen Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht und in geschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt wurden. In einem Versuche wurden 10 g Aethylenbromid in dieser Weise verarbeitet, dieselben lieferten nach 4tägigem Stehen beim Verdunsten im Wasserbad 1 g festen Rückstand; aus diesem wurden einige Decigramme Dibenzoyläthylen-diamin vom Schmelzpunkt 244—245^o 4) gewonnen. Als eine Mischung von 30 g Aethylenbromid mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, blieb beim Eindampfen ein Rückstand von 9 g fester Substanz, aus welchen mehrere Gramme der Benzoylverbindung des Aethyldiamins erhalten wurden.

Während somit beim Aethylenbromid die Bildung des Diamins schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Verhältniss der Zeitdauer der Einwirkung des Ammoniaks eintritt, konnte diese Reaction nicht

¹⁾ Inst. 1853, 213.

²⁾ Compt. rend. XLVI, 255. Jahresb. 1858, 343. Lond. R. Soc. Proc. X, 224. Jahresb. 1859, 383. Diese Berichte VI, 309.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2744.

⁴⁾ Diese Berichte V, 246.

mehr beobachtet werden, wenn Propylenbromid der Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak ausgesetzt wurde. Hier trat die Bildung des Propyldiamins immer erst ein, wenn die Einwirkung des Ammoniaks bei höherer Temperatur erfolgte. Als 10 g Propylenbromid mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks 5 Stunden lang auf 100° erhitzt wurden, blieb nach dem Verdunsten der Flüssigkeit im Wasserbade ein fester Rückstand im Gewicht von 7 g, aus welchem bei der Benzoylirung 2.25 g Dibenzoylpropylen-diamin (Schmelzpunkt 193°)¹⁾ erhalten wurden.

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen schien die Möglichkeit nahe gelegt zu sein, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Tribromallyl das bis jetzt noch nicht bekannte Triamin der dritten Reihe erhalten werden könne. Die geringsten Mengen dieser Substanz mussten, wenn sie überhaupt gebildet wurde, durch die Darstellung der Tribenzoylverbindung nachweisbar sein.

Bei der Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Allyltribromid kann man schon in der Kälte beim Stehen nach wenigen Tagen den Eintritt einer Reaction nachweisen. Beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt ein undeutlich krystallinischer Rückstand, der schwach gelblich gefärbt ist. Er ist zum grössten Theil in Wasser löslich, und lieferte bei der Benzoylirung der wässrigen Lösung die Benzoylverbindung einer Base, welche aber weder ein Tri- noch ein Di-amin ist, sondern ein bromhaltiges Monamin darstellt. Die in kaltem Wasser völlig unlösliche Benzoylverbindung wird durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in glänzenden Tafeln und Blättchen erhalten. Aus Petroläther krystallisirt die Benzoylverbindung in langen flachen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 97—98°. In viel grösserer Menge (ca. 3—4fach) wird dieselbe Substanz erhalten, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks auf Allyltribromid bei 100° erfolgen lässt. Aus 6 g Allyltribromid erhielt ich nach 5stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak und Verdunsten des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade 8—10.5 g festen Rückstandes, aus welchem nach erfolgter Benzoylirung zwischen 6 und 7 g der unlöslichen Benzoylverbindung gewonnen wurden.

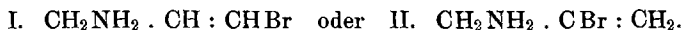
Die Analyse dieser Substanz ergab die Zusammensetzung der Benzoylverbindung eines Bromallylamins:

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $C_3H_4BrNHCO_6H_5$
C	50.33	50.18	—	—	—	—	50.00 pCt.
H	4.47	4.33	—	—	—	—	4.17 »
Br	—	—	33.66	33.91	33.22	—	33.33 »
N	—	—	—	—	—	5.83	5.83 »
O	—	—	—	—	—	—	6.67 »
							100.00

¹⁾ Strache, diese Berichte XXI, 2358.

Die Benzoylverbindung ist in viel siedendem Wasser, in heissem Benzol, in Aether, Petroläther, Chloroform und Eisessig löslich, aus Alkohol wird sie durch Wasser wieder abgeschieden. Sie zeigt noch schwach basische Eigenschaften, denn sie wird von starken Säuren gelöst. Als ungesättigte Verbindung addirt sie leicht 1 Molekül Brom.

Ein Bromallylamin ist kürzlich von Paal und Hermann¹⁾ auf einem anderen Wege erhalten worden. Paal und Hermann gingen aus vom Allylamin, von welchem sie das Bromadditionsproduct darstellten und dieses mit alkoholischer Kalilauge verseiften. Für diesen Körper kommen folgende Constitutionsformeln in Betracht:



Paal und Hermann sprachen sich für die grössere Wahrscheinlichkeit der zweiten Formel aus, ohne sie indessen zu beweisen. Es war zunächst festzustellen, ob der von mir erhaltene Körper mit der von Paal und Hermann beschriebenen Substanz identisch oder isomer ist. Als charakteristische Verbindung ihres Bromallylamins beschrieben Paal und Hermann das Platinchloriddoppelsalz, welches aus heissem Wasser in glänzenden, gelben Blättchen krystallisirt²⁾. Um dieses Salz aus der benzoylirten Base darzustellen, versuchte ich letztere durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zu spalten. Dabei zeigte sich, dass die Abspaltung der Benzoylgruppe nur sehr schwierig, und selbst bei längerem Erhitzen unvollständig erfolgt. Die abgespaltene Base wurde in ihr Platinchloriddoppelsalz übergeführt, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in grossen granatrothen Würfeln und Octaedern krystallisirte. Schon hierbei war zu erkennen, dass dieses Salz von dem von Paal und Hermann beschriebenen Platindoppelsalz verschieden war. Die Analyse zeigte, dass auch die Zusammensetzung dieses Salzes nicht der erwarteten Verbindung des Bromallylamins entsprach. Denn statt 28.59 pCt. Platin, welche das Platindoppelsalz des salzsauren Bromallylamins erfordern würde, wurden 31.45 pCt. Platin gefunden.

Ein weiterer Versuch gab Aufklärung über die Ursache des wesentlich zu hoch gefundenen Platingehaltes des analysirten Doppelsalzes. Es zeigte sich nämlich, dass beim Erhitzen des Benzoylbromallylamins mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht blos Benzoesäure, sondern auch Bromwasserstoff abgespalten wurde. Man hat sich diesen Process ohne Zweifel in der Weise vorzustellen, dass die ungesättigte Verbindung zunächst ein Molekül Chlorwasserstoffsäure addirt, und dass aus der so gebildeten, gesättigten Verbindung beim Erhitzen Bromwasserstoffsäure austritt. Indessen verläuft dieser Pro-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3190; XXII, 3076.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3190; XXII, 3076.

cess nicht vollständig, so dass schliesslich ein Gemenge von Bromallylamin und Chlorallylamin gebildet wird, deren Platinsalze zusammen krystallisiren. Das Platinsalz des Chlorallylamins würde 32.7 pCt. Platin erfordern. In der That zeigte sich, dass die analysirten Krystalle noch Brom enthielten.

Auf diesem Wege konnte somit die Verschiedenheit oder Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Bromallylamine nicht bewiesen werden. Es wurde daher das von Paal und Hermann beschriebene Bromallylamin nach der von diesen Autoren gegebenen Vorschrift¹⁾ bereitet und in wässriger Lösung benzoylirt. Die so erhaltene Benzoylverbindung zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Petroläther völlige Uebereinstimmung in Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen mit der oben beschriebenen Benzoylverbindung, so dass nicht der geringste Zweifel an der Identität beider Producte bestehen kann.

Nachdem dieser Beweis erbracht war, habe ich weitere Versuche mit dem Bromallylamin nicht unternommen, um nicht das Untersuchungsgebiet von Paal und Hermann zu betreten; schliesslich sei nur noch bemerkt, dass das Bromatom in dem Bromallylamin sehr fest gebunden ist, und aus letzterem auch durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf Temperaturen bis zu 200^o kein Diamin gebildet wurde.

Die Ausbeuten an Bromallylamin sind, wie schon bemerkt wurde, bei der von mir benutzten Reaction keineswegs quantitativ. Die Nebenproducte derselben sind grösstentheils in Wasser unlösliche Körper von basischen Eigenschaften, von welchen M. Simpson²⁾ schon vor längerer Zeit das Di-bromallylamin $\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})_2$ isolirt hat. Diese secundäre Base wird aus ihren Salzen durch Ammoniak in Form eines in Wasser unlöslichen Oeles abgeschieden.

Univ.-Laboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann.)

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3190; XXII, 3076.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie 74, S. 187 (1858).