

Das Golddoppelsalz

scheidet sich in schönen, goldgelben Blättchen auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Chlorhydratlösung aus. Es ist löslich in Alkohol und heissem Wasser und schmilzt bei 87°.

0.321 g Substanz gaben 0.1084 g Gold.

	Berechnet	Gefunden
Au	33.83	33.74 pCt.

Phenylanisyläthan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OCH_3$.

30 g Nitril wurden in 600 g Alkohol in einem Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade gelöst, in die siedende Lösung 70 g Natrium durch das Kühlrohr in Stückchen eingetragen und zwar so, dass immer eine rege Wasserstoffentwicklung stattfand, darauf das gebildete Alkoholat mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und von der letzteren wieder getrennt. Nachdem der Aether verdunstet war, wurde das Phenylanisyläthan mittelst Wasserdampf übergetrieben, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet schöne, farblose Blättchen, die bei 61° schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind.

0.2192 g Substanz gaben 0.6785 g Kohlensäure und 0.1572 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O$	Gefunden
C	84.90	84.60 pCt.
H	7.55	7.96 »

Die Ausbeute betrug 17 g.

462. Martin Freund und Friedrich Lenze: Ueber das Tertiärbutylcarbinol.

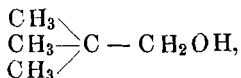
[Vorläufige Mittheilung.]

(Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.)

(Eingegangen am 15. August.)

Von den acht isomeren Alkoholen, welche die Structurchemie in der fünften Kohlenstoffreihe vorhersehen lässt, sind sechs in ihren Eigenschaften recht gut bekannt. Ueber ein siebentes Isomeres, den sogenannten activen Amylalkohol, liegen in der Literatur eine Anzahl von Beobachtungen vor, die zum Theil nicht mit einander in Einklang stehen.

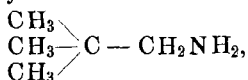
Ganz unbekannt ist bisher nur das Tertiärbutylcarbinol,



geblieben.

Wir haben es unternommen, diese Lücke auszufüllen und sind dabei auf keine grossen Schwierigkeiten gestossen, zumal der uns als Ausgangsmaterial dienende tertiäre Butylalkohol, $(\text{CH}_3)_3\text{C} - (\text{OH})$ von der Firma Kahlbaum in den Handel gebracht wird.

Dieser Alkohol wurde nach einem von Butlerow ¹⁾ angegebenen Verfahren über das Jodid, $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{J}$ in das Cyanid, $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CN}$ verwandelt. Letzteres wurde alsdann in alkoholischer Lösung der Reduction mit Natrium unterworfen, wobei es in das bisher noch nicht dargestellte Trimethyläthylamin oder Tertiärbutylcarbinamin,



überging. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin wurde der Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl bewirkt und so der neue Alkohol gewonnen.

Tertiärbutylcyanid = Trimethylacetonitril, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CN}$.

Das Trimethylacetonitril wurde nach Butlerow's Angaben bereitet. Da letzterer bei der Analyse keine stimmenden Zahlen erhalten hat, haben wir ein Quantum des Nitrils durch Abkühlung zum Erstarren gebracht, das flüssig Gebliebene abgegossen und von der wieder geschmolzenen Substanz eine Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt.

0.1574 g Substanz gaben 0.4150 g Kohlensäure und 0.1588 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	Gefunden
C	72.29	71.92 pCt.
H	10.84	11.2 »

Zur näheren Charakterisirung des Nitrils wurde dasselbe mit Hydroxylamin in das Amidoxim übergeführt. Dasselbe schmilzt bei 115—116° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2406 g Substanz gaben 0.4560 g Kohlensäure und 0.2319 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	51.72	51.70 pCt.
H	10.34	10.71 »

Ferner wurde durch Erhitzen des Nitrils mit salzsaurem Anilin das Chlorhydrat des phenylirten Amidins gewonnen und das oxalsaure Salz dieser Base, welches bei 192° schmilzt zur Analyse gebracht.

¹⁾ Ann. 170.

Tertiärbutylcarbinamin, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$.

Zur Reduction wird das Nitril in etwa der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und Natrium in kleinen Scheiben eingetragen. Nach vollendeter Reaction wird das Amin mit Wasserdämpfen übergetrieben, in verdünnter Salzsäure aufgefangen und diese Lösung zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende Chlorhydrat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1721 g Substanz gaben 0.3075 g Kohlensäure und 0.1767 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
C 48.58	48.72 pCt.
H 11.33	11.41 »

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Blättchen.

Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 33.3	32.7 pCt.

Das Golddoppelsalz bildet citronengelbe Nadelchen.

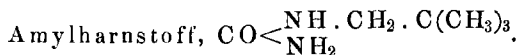
Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NCl}) \cdot \text{AuCl}_3$	Gefunden
Au 46.03	45.81 pCt.

Zur Gewinnung der freien Base wurde die concentrirte, wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Aether überschichtet und etwas festes Kalihydrat eingetragen. Nach dem Verdunsten des Aethers ging bei $82-83^\circ$ die Base über. Sie riecht stark ammoniakalisch und zieht an der Luft schnell Kohlensäure an.

0.1316 g Substanz gaben 0.3314 g Kohlensäure und 0.1833 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	Gefunden
C 68.96	68.68 pCt.
H 14.94	15.47 »

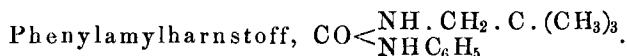
Zur näheren Charakterisirung der Base wurde eine Anzahl ihrer Derivate bereitet.



Der Harnstoff wird durch Digestion wässriger Lösungen von einem Molekül des Chlorhydrats und einem Molekül Kaliumcyanat gewonnen. Aus Aether krystallisirt, bildet er weisse Nadelehen vom Schmelzpunkt 145° .

0.1654 g Substanz gaben 0.3351 g Kohlensäure und 0.1655 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C 55.4	55.3 pCt.
H 10.8	11.06 »



Moleculare Mengen von dem freien Amin und Phenylcyanat wurden in alkoholischer Lösung digerirt. Beim Verdunsten des

Lösungsmittels hinterbleiben weisse Nadeln, die nach der Reinigung bei 155° schmelzen.

0.2429 g Substanz gaben 0.6244 g Kohlensäure und 0.1970 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	69.80	70.1 pCt.
H	8.74	9.05 »

Phenylamylsulfoharnstoff, $CS \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Die freie Base vereinigt sich mit Phenylsenföhl glatt zu einem bei 136° schmelzenden Körper, der die für den Phenylamylsulfoharnstoff verlangten Zahlen bei der Analyse ergab.

0.2801 g Substanz gaben 0.6676 g Kohlensäure und 0.2106 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2S$	Gefunden
C	64.86	65.00 pCt.
H	8.74	9.05 »

Diamyloxamid, $\begin{matrix} \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$

Freies Amin wurde mit der berechneten Menge Oxaläther in ätherischer Lösung zusammengebracht. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben Krystallnadeln, welche gereinigt bei 165° schmolzen.

0.2944 g Substanz gaben 0.6823 g Kohlensäure und 0.2866 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C	63.16	63.17 pCt.
H	10.53	10.82 »

Tertiärbutylcarbinol, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

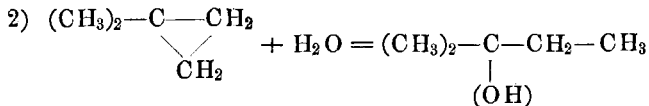
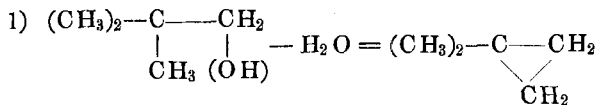
15 g des Chlorhydrats wurden in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefällttem Silbernitrit so lange durchgeschüttelt, bis sich in der Lösung Chlor nicht mehr nachweisen liess und das Filtrat im Vacuumexsiccator fast bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Man füllt hierauf in eine mit langem Kühler versehene Retorte und führt durch gelindes Erhitzen die Zersetzung des salpetrigsauren Amins herbei. Das in die Vorlage überdestillirende Wasser enthält etwas von dem Alkohol in Lösung; die Hauptmenge schwimmt als gelbliche Oelschicht auf dem Wasser. Das Rohproduct wurde mit geglühter Potasche getrocknet und darauf fractionirt. Es fing bei 90° zu sieden an; die Hauptmenge geht zwischen 100—105° über. Dieselbe wurde mit Baryumoxyd bei 60—70° digerirt, und siedete dann zwischen 100—103°. Da aber eine Analyse zeigte, dass die so gewonnene Substanz noch Wasser enthielt, wurde sie weiter mit entwässertem Kupfervitriol behandelt. Der Alkohol ging jetzt bei 102—103° über und erwies sich bei der Verbrennung als rein.

0.2806 g Substanz gaben 0.7000 g Kohlensäure und 0.3577 g Wasser.

Ber. für C ₅ H ₁₂ O	Gefunden
C 68.18	68.04 pCt.
H 13.64	14.12 »

Der Alkohol bildet eine farblose, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Spec. Gew. bei 20° 0.8122.

Bei der Behandlung primärer Amine mit salpetriger Säure ist einige Male an Stelle der erwarteten primären Alkohole das Auftreten secundärer beobachtet worden. Ihre Erklärung findet die Reaction in der Bildung von Aethylenkohlenwasserstoffen und Verwandlung derselben in secundäre Alkohole unter Addition von Wasser. Auch in dem vorliegenden Falle wäre eine ähnliche Reaction nicht ausgeschlossen; doch müsste dieselbe, da das der Alkoholgruppe benachbarte Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff gebunden enthält, in folgender Weise verlaufend gedacht werden:



Sobald wir wieder im Besitz von neuem Material sind, werden wir durch einen Oxydationsversuch die Frage zu entscheiden suchen, ob eine derartige Umlagerung etwa vor sich gegangen ist.

Bei der Herstellung des Trimethylacetonitrils bildet sich, wie schon Butlerow beobachtet hat, nebenbei eine bei circa 160° siedende Flüssigkeit, welche jener Forscher für ein substituirtes Formamid, HCONH.C(CH₃)₃, angesprochen hat.

Butlerow hat diese Substanz nicht analysirt, sondern ist zu jener Ansicht nur auf Grund der Resultate gelangt, die er bei der Spaltung des Körpers gewonnen hat. Wir haben bei Anstellung der Analyse nun gefunden, dass Butlerow's Annahme irrig ist, denn der Körper ist sauerstofffrei. Um die Constitution desselben zu ermitteln, haben wir eine eingehende Untersuchung vorgenommen, deren Resultate wir demnächst mittheilen werden.