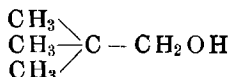


344. Martin Freund und Fritz Lenze: Ein Versuch zur Darstellung des letzten unbekanntes Amylalkohols.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Berlin.]

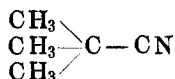
(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Mai von Hrn. Freund.)

Vor einiger Zeit haben wir in einer vorläufigen Mittheilung ¹⁾ eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche in der Absicht unternommen worden waren, zu dem achten, bisher unbekanntes Amylalkohol, dem Tertiärbutylcarbinol

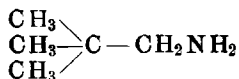


zu gelangen.

Nachdem es Butlerow ²⁾ geglückt war, das Jodid des tertiären Butylalkohols mit einigermaassen befriedigenden Ausbeuten in das Nitril der Trimethyllessigsäure



zu verwandeln, schien uns diese Verbindung ein geeignetes Material zur Ausführung jener Synthese zu bieten. Wir haben das genannte Nitril durch Reduction mit Natrium in das Tertiärbutylcarbinamin



verwandelt und diese Base der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen. Allerdings führt diese Reaction nicht immer zu dem erwarteten Alkohol; Linnemann ³⁾, welcher sich zuerst eingehender mit dem Studium derselben befasste, sprach sogar die Vermuthung aus, dass, »allgemein bei der Zersetzung salpetrigsaurer Monaminbasen, so lange die Natur der Basis die Neubildung einer Methylgruppe zulässt, stets ein Derivat entsteht, welches die Methylgruppe einmal mehr enthält als die ursprüngliche Base«. Diese Vermuthung hat sich nach späteren Untersuchungen von V. Meyer, Forster und Barbieri ⁴⁾ nicht als zutreffend erwiesen. Es hat sich vielmehr daraus die Thatsache ergeben, dass als Hauptproduct der Reaction der dem angewandten Amin entsprechende Alkohol gebildet wird, während das gleichzeitige Auftreten isomerer Verbindungen sich durch

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2865.

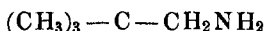
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 154.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 43.

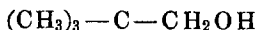
⁴⁾ V. Meyer und Forster, diese Berichte IX, 535; V. Meyer, Barbieri und Forster, diese Berichte X, 132.

Anlagerung von Wasser an nebenbei entstehenden Aethylenkohlenwasserstoff erklärt. Späterhin ist das Linnemann'sche Verfahren von Frentzel¹⁾ in der siebenten, von M. Freund und Herrmann²⁾ in der sechsten Kohlenstoffreihe zur Anwendung gebracht worden, und in beiden Fällen wurde der erwartete Alkohol gewonnen, ohne dass überhaupt Bildung von Isomeren hätte constatirt werden können.

In dem vorliegenden Falle, wo es sich um die Umsetzung des Tertiärbutylcarbinamins



handelte, schien die Natur des Amins das Entstehen eines Nebenproductes von vornherein auszuschliessen. Das Kohlenstoffatom, welches der Gruppe $\text{>CH}_2\text{NH}_2\text{<}$ benachbart ist, enthält keinen verfügbaren Wasserstoff. Die Bildung einer Aethylenverbindung ist demnach nicht möglich, und hiermit war auch — den früheren Erfahrungen zufolge — das Auftreten eines anderen Alkohols als des Trimethylcarbincarbinols

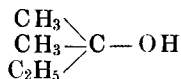


nicht zu erwarten.

Nichtsdestoweniger wurde die gewünschte Verbindung nicht gewonnen. Vergleicht man die Siedepunkte der primären Amylalkohole mit denen der zugehörigen Carbonsäuren, so gelangt man zu dem Schluss, dass das Trimethylcarbincarbinol bei ca. 118° destilliren sollte.

	Siedepunkt
Norm. Valeriansäure	184 ⁰
Norm. Amylalkohol	137 ⁰
Isovaleriansäure	175 ⁰
Isoamylalkohol	131 ⁰
Methyläthyllessigsäure	175 ⁰
Methyläthylcarbincarbinol	128 ⁰
Trimethyllessigsäure	164 ⁰
[Trimethylcarbincarbinol	118 ⁰]

Der Siedepunkt des von uns gewonnenen Productes liegt aber auffallend niedrig, nämlich bei $102-103^\circ$. Bei einem Oxydationsversuch, der allerdings nur mit einer kleinen Menge ausgeführt wurde, konnte die leicht erkennbare Trimethyllessigsäure nicht nachgewiesen werden, während sich Essigsäure in beträchtlicher Menge ergab. Bei $102-103^\circ$ siedet aber ein anderer Alkohol der fünften Reihe, das Amylenhydrat

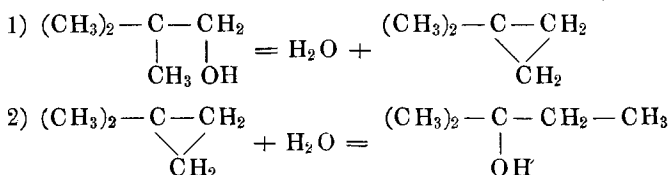


¹⁾ Diese Berichte XVI, 744.

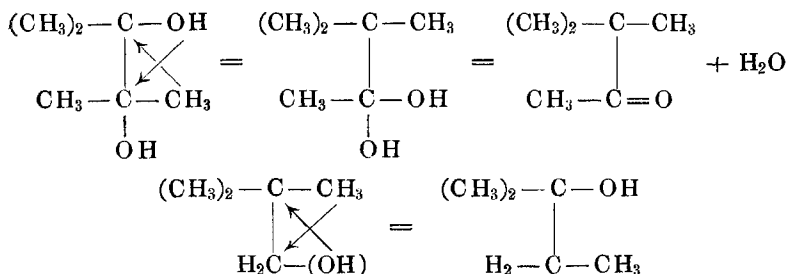
²⁾ Diese Berichte XXIII, 189.

welcher bei der Oxydation Essigsäure liefert, und auch alle anderen Eigenschaften der erhaltenen Verbindung, ihr Geruch, ihr spezifisches Gewicht, weisen mit Sicherheit darauf hin, dass nicht das Trimethylcarbinol, sondern das Dimethyläthylcarbinol entstanden ist.

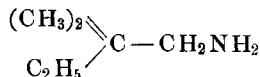
Schon in unserer vorläufigen Mittheilung haben wir die Möglichkeit, dass letztere Verbindung vorläge, ins Auge gefasst und ihr etwaiges Entstehen durch intermediäre Bildung eines Trimethylenkohlenstoffes und darauffolgende Aufspaltung desselben zu erklären gesucht:



Aber diese Interpretation bleibt solange unbegründet, als es nicht gelungen ist, ein derartiges Zwischenproduct zu isoliren und in der angedeuteten Weise umzuwandeln. Man wird daher besser thun, die Reaction in derselben Weise aufzufassen wie z. B. den Uebergang der Pinakone in die Pinakoline:



Diese Umsetzung steht nicht vereinzelt da; Versuche, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Eschert angestellt hat, haben ergeben, dass das Dimethyläthylcarbinamin



bei der Einwirkung von salpetriger Säure ebenfalls in einen tertiären Alkohol der sechsten Reihe übergeht.

Das Trimethylcarbinol ist inzwischen — wie aus mehreren in der société chimique de Paris gehaltenen Vorträgen (Chem.-Ztg. XV, 150, 599 u. 849) hervorgeht — von Tissier auf einem anderen Wege hergestellt worden. Es besitzt ganz andere Eigenschaften wie der von uns erhaltene Körper und es ist hierdurch zugleich ein weiterer Beweis dafür erbracht, dass bei der von uns angewandten Reaction in der That eine Umlagerung eintritt.

Bereitung des Trimethylacetonitrils.

Zur Herstellung des Trimethylacetonitrils wurde das von Butlerow¹⁾ angewandte Verfahren benutzt. Die Umwandlung des tertiären Butylalkohols in das Jodid erfolgte durch Einleiten gasförmiger Jodwasserstoffsäure, und zwar waren etwa 5 Stunden erforderlich, um 100 g des gut gekühlten Alkohols zu zersetzen. Das Reactionsproduct besteht aus zwei Schichten, von denen die obere das Jodid, die untere eine concentrirte, wässrige Lösung von Jodwasserstoff ist. Das Jodid wurde zur Entfernung von gelöstem Jod mit Natriumbisulfidlösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und in diesem Zustande weiter verarbeitet. 100 g des Alkohols lieferten auf diese Weise 210 g der des Jodids.

So glatt die Reaction bei der Ueberführung des Trimethylcarbinols in das Jodid verläuft, so wenig befriedigend sind die Ausbeuten bei der Bereitung des tertiären Butylcyanids. Nach Butlerow's Vorschrift wurden 100 g wasserfreies Jodid und 100 g trockenes, fein gepulvertes Kaliumquecksilbercyanid mit 75 g Talkum, welches als indifferentes Pulver eine allzu starke Harzbildung verhindern soll, in einem Kolben zu einem dicken gleichartigen Brei vermengt. Da nun erfahrungsgemäss die gewöhnliche Temperatur in diesem Falle für die Bildung des Nitrils die günstigste ist, so wurde der Kolben mit dem Gemenge in einen grossen Kübel voll Wasser von gewöhnlicher Temperatur gestellt und hier mehrere Stunden sich selbst überlassen. — Nach Verlauf der Reaction wurde zu dem Brei, der nun durch das entstandene Harz rothbraun gefärbt war, Wasser hinzugefügt, und das Ganze aus dem Paraffinbad der Destillation unterworfen. Sobald mit den Wasserdämpfen keine Oeltropfen mehr übergingen, wurde die Operation unterbrochen und die in der Vorlage befindlichen beiden Schichten von einander getrennt.

Das erhaltene ölige Rohproduct wurde mit einer wässrigen Potaschelösung geschüttelt, von der letzteren wieder getrennt und darauf über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Destillation des Oeles gingen unterhalb 90° nur geringe Spuren einer schwach gefärbten Flüssigkeit über. Bei 90 — 120° wurde eine ziemlich grosse Fraction aufgefangen, in welcher die Hauptmenge des gesuchten Nitrils enthalten ist. Von 120—155° stieg die Temperatur etwas schneller, ohne dass eine bedeutende Menge Oel übergang, erst bei 155° wurde die Destillation wieder lebhafter. Das zwischen 155° und 165° übergangende Product wurde wieder gesondert aufgefangen, da die oberhalb dieser Temperatur noch überdestillirenden Spuren von Oel durch ihre dunklere Färbung zu erkennen gaben, dass bereits Zersetzung eingetreten war. Die im

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 151.

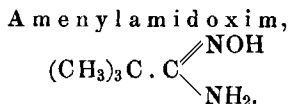
Fractionirkolben zurückbleibende Masse bestand aus einer rothbraunen Schmiere.

Für uns haben nur die beiden Fractionen von 90—120° und von 155—165° Interesse; die erstere, weil sie fast die ganze Menge des Trimethylacetonitrils enthält, die letztere, weil sie zum grossen Theil aus einem Oel besteht, von welchem in der folgenden Mittheilung die Rede sein wird und welches in seinen Eigenschaften, wie auch in manchen Reactionen Aehnlichkeit mit dem besagten Nitril hat. Bei einer nochmaligen Fractionirung des zwischen 90° bis 120° siedenden Productes ging der bei weitem grösste Theil zwischen 99° und 110° über, indem sich die Temperatur bei 106° zur Constanz neigte. Derselbe bestand, wie die darauf vorgenommene Reduction bewies, fast ausschliesslich aus reinem Nitril; so lieferten 200 g Jodid, die ungefähr 100 g Trimethylcarbinol entsprechen, 14 g von diesem reinen, wasserklaren Nitril, gleich 15 pCt. der theoretischen Menge.

Butlerow hat von dem bei 105—106° siedenden Nitril bei der Analyse keine stimmenden Zahlen erhalten können. Wir haben deshalb die Analyse, jedoch ohne besseren Erfolg, wiederholt; zu richtigen Resultaten sind wir erst gelangt, als wir eine Portion der Substanz zum Erstarren brachten, die flüssigen Antheile durch Abpressen entfernten und die wieder geschmolzene Masse verbrannten.

	Ber. für C ₅ H ₉ N	Gefunden
C	72.29	71.92 pCt.
H	10.84	11.2 »

Zur näheren Charakteristik des Nitrils wurden einige Derivate desselben hergestellt.



Bei der Darstellung dieses Körpers folgten wir den Angaben von Nordmann¹⁾.

Eine Lösung von 1.7 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig heissem Wasser wurde nach dem Erkalten mit 2 g Trimethylacetonitril und soviel Alkohol versetzt, bis eine klare Lösung entstand. Zu diesem Gemisch wurde in kleinen Portionen eine Lösung von 0.6 g Natrium in absolutem Alkohol hinzugefügt, indem dabei der Kolben mit Eis gekühlt und nach jedesmaligem Zusatz von Natriumalkoholat umgeschüttelt wurde. Sofort machte sich eine Abscheidung von Chlornatrium bemerkbar. Das Gemenge wurde als-

¹⁾ Nordmann, diese Berichte XVII, 2746.

dann 80 Stunden bei einer Temperatur von 50—60° digerirt, das Kochsalz nach Verlauf dieser Zeit abfiltrirt und das Filtrat eingedampft.

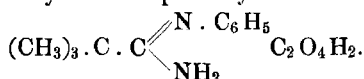
Da eine Probe des krystallinischen Rückstandes sich zum grossen Theile in Benzol löste, behandelte man die ganze Krystallmasse mit diesem Lösungsmittel und liess nach dem Abfiltriren der letzten, nicht in Lösung gegangenen Spuren von Kochsalz das Benzol langsam verdunsten. Es blieben schön ausgebildete, weisse Krystalle zurück, die scheinbar dem klinorhombischen System angehörten.

Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol zeigte der neue Körper noch keinen constanten Schmelzpunkt, was jedenfalls durch Spuren von anhaftendem Benzol verursacht wurde; erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Trocknen der Substanz bei 50° schmolz dieselbe constant bei 115—116°.

Die Analyse führte zu den von der Theorie verlangten Zahlen:
0.2406 g Substanz gaben 0.4560 g Kohlensäure und 0.2319 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_{12}N_2O$	Gefunden
C	51.72	51.70 pCt.
H	10.35	10.71 »

A m e n y l m o n o p h e n y l a m i d i n,

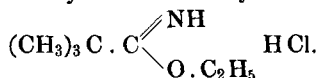


Ein Gemisch von 3 g Nitril und 4.7 g Anilinchlorhydrat wurde im zugeschmolzenen Rohre ungefähr 24 Stunden einer Temperatur von 170° ausgesetzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst, durch Ausschütteln mit Chloroform etwas entfärbt und dann eingedampft. Da aber die syrupöse Flüssigkeit, welche das Amidin in Form des Chlorhydrats enthalten musste, keine Neigung zur Krystallisation zeigte, so wurde die Base nach dem Zufügen von Ammoniak mit Chloroform extrahirt und in das Oxalat übergeführt. Letzteres bildet aus Alkohol, durch Aetherzusatz abgeschieden, weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 192° schmelzen. — Die so gewonnene Substanz war, wie eine Oxalsäurebestimmung andeutet, jedenfalls noch durch etwas Anilinoxalat verunreinigt.

0.149 g Substanz lieferten 0.0326 g Calciumoxyd = 0.05239 g $H_2C_2O_4$.

	Ber. für $C_{11}H_{16}N_2 \cdot H_2C_2O_4$	Gefunden
$H_2C_2O_4$	33.83	35.09 pCt.

A m e n y l i m i d o ä t h y l ä t h e r,



In eine Mischung gleicher Moleküle Trimethylacetonitril und absoluten Alkohols wurde unter Kühlung mit Eis trockenes Salzsäuregas

bis zur Sättigung eingeleitet. Das Reactionsproduct bildete eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, welche im Luftpumpenexsiccator nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei erstarrte. Die auf Thon getrockneten Krystalle des salzsauren Imidoäthers bilden weisse Nadeln, die unter dem Mikroskop als kleine Stengel erscheinen und constant bei 118—119° schmelzen.

Tertiär-Butylcarbinamin = Trimethyläthylamin = Trimethylcarbincarbinamin¹⁾, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$.

Trimethylacetonitril vom Siedepunkt 100—110° wurde in einem grossen, mit Kühler versehenen Kolben in der 10fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in diese Lösung allmählich etwa das dreifache der berechneten Menge Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Sobald sich bei dieser Operation Natriumäthylat auszuscheiden begann, wurde absoluter Alkohol nachgegossen und mit dem Eintragen von Natrium weiter fortgefahren. Nach beendigter Reaction wurde die ganze Mischung auf dem Sandbade gelinde erhitzt, bis dieselbe vollkommen klar erschien. Das gebildete Amin wurde aus der alkoholischen Lösung mit Wasserdämpfen in eine Vorlage, die etwas verdünnte Salzsäure enthielt, übergetrieben und das salzsaure Destillat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand bildete eine weisse, krystallinische Masse, die sich bis auf geringe Spuren in absolutem Alkohol löste. Die filtrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen das salzsaure Amylamin als einen weissen, krystallinischen, luftbeständigen Körper, der nach nochmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in schönen Schuppen erhalten wurde, die sich äusserst leicht in Wasser lösen und bei 275° (ungefähr) schmelzen.

Eine Probe des Chlorhydrates schied auf Zusatz von conc. Kalilauge die freie Base als stark riechendes Oel ab. Beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge machte sich der charakteristische Isonitrilgeruch bemerkbar.

Die Elementaranalyse gab die von der Theorie verlangten Zahlen:

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

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NCl}$	Geunden
C 48.58	48.72 pCt.
H 11.44	11.41 »

¹⁾ Wie ich einem Referat der Chem. Zeitung entnehme (Chem. Ztg. XV, 150), hat Tissier schon einige Monate vor unserer ersten Publication das Trimethyläthylamin in Händen gehabt. Da meines Wissens bisher noch keine Publication darüber erfolgt ist, habe ich unsere Angaben mit denjenigen von Tissier vorläufig nicht vergleichen können.

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich in gelben, glänzenden Blättchen ab, wenn man eine concentrirte, alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt.

0.1110 g Substanz gaben 0.0363 g Platin.

Ber. für $(C_5H_{14}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 33.3	32.7 pCt.

Das

Golddoppelsalz, $AuCl_3[(CH_3)_3C \cdot CH_2NH_2HCl]$, krystallisirt in schönen, citronengelben Nadelchen. Seine Darstellung wurde in analoger Weise ausgeführt, wie diejenige des Platindoppelsalzes.

0.1115 g Substanz gaben 0.0511 g Au.

Ber. f. $(C_5H_{14}NCl)AuCl_3$	Gefunden
Au 46.03	45.83 pCt.

Zur Gewinnung der freien Base wurde eine concentrirte wässrige Lösung von 6 g Chlorhydrat mit Aether überschichtet und mit einem geringen Ueberschusse von gepulvertem Alkali versetzt. Die abgehobene ätherische Lösung blieb einige Zeit über Stangenkali stehen und wurde dann durch Erwärmen vom grössten Theile des Aethers befreit. Der letzte Rest von Aether wurde mit dem Amylamin in ein Fractionirkölbchen gegossen und verjagt. Die Temperatur stieg danach schnell auf 70° und neigte zur Constanz bei $82-83^\circ$, wo der bei Weitem grösste Theil der Flüssigkeitsmenge überdestillirte. Von dieser letzten Fraction wurde sofort ein vorher zu diesem Zweck gewogenes Kügelchen zur Analyse gefüllt, welche zu folgenden Zahlen führte:

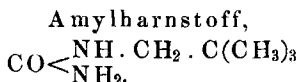
0.1316 g Substanz gaben 0.3314 g Kohlensäure und 0.1833 g Wasser.

Ber. für $C_5H_{13}N$	Gefunden
C 68.97	68.68 pCt.
H 14.94	15.47 »

Das neue Amylamin ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem, ammoniakalischem Geruch, die an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure schnell in das leicht zerfliessliche Carbonat übergeht.

Mit Schwefelkohlenstoff bildet es unter Wärmeentwicklung schöne weisse Krystalle von amyldithiocarbaminsaurem Amylamin.

Von den Derivaten des Trimethylcarbincarbinamin gelangten folgende zur Untersuchung:



Eine wässrige Lösung des Chlorhydrats wird mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Kaliumcyanat versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen

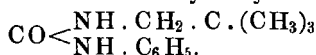
und die alkoholische Lösung abfiltrirt. Nachdem das Filtrat wieder zur Trockene gebracht, wurde als Rückstand ein weisses, krystallinisches Product erhalten, welches nach öfterem Umkrystallisiren aus Aether glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 145° bildet.

Der neue Amylharnstoff löst sich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Wasser und Aether; in Ligroin ist er unlöslich. Die Analyse gab folgende Werthe:

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

	Ber. für $C_6H_{14}N_2O$	Gefunden
C	55.38	55.30 pCt.
H	10.77	11.10 »

Symmetrischer Phenylamylharnstoff,



Zu der heissen alkoholischen Lösung von 0.7 g Base wurde langsam in kleinen Portionen etwas weniger als die berechnete Menge Phenylcyanat hinzugefügt und das Erhitzen ungefähr noch eine Stunde fortgesetzt. Trotzdem nach Verlauf dieser Zeit noch nicht alles Phenylcyanat in Reaction getreten war, wurde das Gemisch zur Trockene gebracht. Der Alkohol hinterliess dabei ein krystallinisches Product, dass aus einer alkoholisch-ätherischen Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Wasser in weissen Nadelchen erhalten wurde.

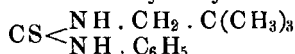
Der symmetrische Phenylamylharnstoff schmilzt bei 155° , ist in Alkohol und heissem Aether löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich.

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

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	69.90	70.10 pCt.
H	8.74	9.05 »

Der

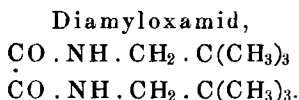
Symmetrischer Phenylamylsulfoharnstoff,



wird in analoger Weise wie der vorhergehende Harnstoff gewonnen, wenn man statt Phenylcyanat Phenylsenföhl zur Reaction benutzt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Harnstoff in schön ausgebildeten, langen glänzenden Nadeln gewonnen, die bei 136° schmelzen. Sie sind löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroin und Wasser.

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

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2S$	Gefunden
C	64.87	65.00 pCt.
H	8.11	8.35 »



2 g salzsaures Amylamin wurden mit Aether überschichtet und dann durch Zusatz von Kalihydrat zersetzt. Die ätherische Lösung wurde etwas eingeengt, 1 g Oxaläther hinzugefügt und die Mischung unter Rückfluss etwa eine Viertelstunde gekocht. Beim Verdunsten des Aethers blieb der neue Körper in schön krystallinischem Zustand zurück. Die Krystalle lösten sich leicht in heissem Alkohol und schieden sich beim Erkalten wieder als weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 165⁰ aus.

Das Diamyloxamid löst sich ausser in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform und Eisessig, ist dagegen unlöslich in Wasser.

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

Ber. für C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	Gefunden
C 63.16	63.20 pCt.
H 10.53	10.82 »

Einwirkung von salpetriger Säure auf Tertiärbutylcarbinamin.

Zu einer concentrirten wässerigen Lösung von 15 g Amylaminchlorhydrat wurde frisch bereitetes Silbernitrit im Ueberschuss hinzugefügt und das Gemenge bei einer Temperatur von 40—50⁰ digerirt. Es traf sofort partielle Reaction ein, wie an dem campherartigen Geruch und an dem allmählichen Aufschäumen zu erkennen war. Als sich nach einigen Stunden das Filtrat noch chlorhaltig erwies und auch durch weiteres Digeriren die Umsetzung nicht zu Ende gebracht werden konnte, wurde von Neuem frisch gefälltes salpetrigsaures Silber zu der filtrirten Lösung hinzugegeben, und so die letzten Spuren von unverändertem Chlorhydrat in salpetrigsaures Amin übergeführt. Das gebildete Chlorsilber und nicht in Reaction getretenes Silbernitrit wurden darauf abfiltrirt, und das Filtrat einige Tage in einen Luftpumpenexsiccator über concentrirte Schwefelsäure gestellt, da eine Probe beim Erhitzen im Reagensglase nicht die erwarteten beiden Schichten von Alkohol und Wasser lieferte. Erst als der Schaleninhalt bis zur Syrupconsistenz eingeengt war, wurde derselbe in eine tubulirte Retorte gegossen und durch Erwärmen seine Zersetzung bewirkt. Sofort begann unter Aufschäumen der Flüssigkeit eine lebhaft Stickstoffentwicklung, die bald so energisch wurde, dass der ganze Retorteninhalt unter einer explosionsartigen Erscheinung durch den vorgelegten Kühler schoss, wobei sämmtliches Material verloren ging.

Wie sich bei späteren Darstellungsversuchen herausgestellt hat, lag die Schuld des Misslingens der Operation an allzustarker Concentration der Lösung, wie auch an der zu grossen Wärmezufuhr.

Den zweiten Versuch zur Darstellung des Alkohols führten wir genau wie beim ersten Male aus, nur mit dem Unterschiede, dass zum Schluss die etwas weniger concentrirte Lösung mit grösserer Vorsicht destillirt wurde. Statt eines Sandbades benutzte man ein Kupferdrahtnetz und führte mit einer möglichst kleinen Flamme nur so viel Wärme hinzu, als nothwendig war, um eine regelmässige Stickstoffentwicklung zu erhalten. Die Destillation der verhältnissmässig geringen Flüssigkeitsmenge dauerte wohl eine volle Stunde. In der Vorlage befanden sich zwei Schichten, von denen die obere den Alkohol enthielt, während die untere eine wässrige Lösung desselben war. Nachdem man einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt hatte, um etwa vorhandenes Amin zu binden, wurden die Schichten getrennt. Aus der wässrigen Schicht liessen sich noch beträchtliche Mengen Alkohol durch Zusatz von Potasche aussalzen, sodass schliesslich 20 g Chlorhydrat, die in Arbeit genommen waren, fast 7 g rohen Alkohol lieferten.

Nach dem Trocknen des Rohproductes über geglühtem kohlen-sauren Kali wurde dasselbe der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging zwischen 90 und 113° über, während oberhalb dieser Temperatur so gut wie nichts erhalten wurde — das Thermometer stieg schnell auf 170°. Bei nochmaliger Destillation der Hauptfraction wurde der bei Weitem grösste Theil zwischen 100 und 105° aufgefangen. Derselbe wurde 5 Stunden bei einer Temperatur von 60—70° über wasserfreiem Baryumoxyd digerirt, die Nacht hindurch über frischem Baryumoxyd stehen gelassen und darauf von Neuem fractionirt. Diesmal ging die Hauptmenge des Alkohols zwischen 101 und 103° über. Eine Probe dieser Fraction wurde zur Analyse verwandt, die indess wenig befriedigende Zahlen lieferte:

0.2438 g Substanz gaben 0.5962 g Kohlensäure und 0.2984 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_{12}O$	Gefunden
C	68.18	66.69 pCt.
H	13.64	13.60 »

Das Product wurde daher, um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, mit getrocknetem Kupfersulfat behandelt, dann wurde es in ein Siedekölbchen hineindestillirt, wo es noch drei Tage mit Baryumoxyd in Berührung blieb. Als man jetzt fractionirte, ging der Alkohol bei 102—103° über und lieferte folgende Zahlen.

0.2806 g Substanz gaben 0.7000 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_{12}O$	Gefunden
C	68.18	68.04 pCt.
H	13.64	14.13 »

Der erhaltene Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von intensiv kampherartigem Geruch, die mit hell leuchtender Flamme verbrennt. Er ist in Wasser etwas löslich, kann daraus aber durch Potasche wieder ausgesalzen werden. Sein Siedepunkt liegt bei 102 bis 103°, das spezifische Gewicht ist 0.8122 (bei 20°).

Dies sind aber genau die Eigenschaften, welche dem tertiären Alkohol der fünften Reihe, dem Amylenhydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ zukommen, dessen Siedepunkt von Wischnegradsky¹⁾ bei 102.5° angegeben wird, während er das spezifische Gewicht zu 0.812 (bei 19°) bestimmte.

Als schliesslich noch bei einem Oxydationsversuch, welcher mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt wurde, sich in dem Reactionsproduct nur Essigsäure, aber keine Spur von Trimethyllessigsäure nachweisen liess, schwand auch der letzte Zweifel in Betreff der Natur der vorliegenden Verbindung.

Wie schon vorhin erwähnt, zeigt das dem Tertiärbutylcarbinamin entsprechende Amin der sechsten Reihe der salpetrigen Säure gegenüber ein analoges Verhalten und es sollen demnächst noch eine Anzahl anderer Basen nach dieser Richtung hin untersucht werden.

345. Martin Freund und Fritz Lenze: Ueber ein Polymerisationsproduct des Trimethylacetonitrils.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmak. Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Mai von Hrn. Freund.)

Bei der Besprechung des Verfahrens, welches zur Darstellung des tertiären Butylcyanids zur Anwendung gebracht wurde, wurde bereits darauf hingewiesen²⁾, dass sich neben diesem in nicht unbeträchtlicher Menge ein anderes öliges Product bildet, das etwa 50° höher siedet als das Nitril, sonst aber gewisse Aehnlichkeit mit demselben besitzt. Butlerow³⁾, der diesen Körper schon früher in Händen gehabt und die Beobachtung gemacht hatte, dass derselbe fast ausschliesslich entsteht, sobald das Gemisch von Kaliumquecksilbercyanid und Ter-

1) Ann. Chem. Pharm. 190, 336.

2) Vergl. die vorangehende Abhandlung.

3) Ann. Chem. Pharm. 170, 154.