

543. Martin Freund und Franz Schönfeld: Ein neues Nonylamin und sein Verhalten gegen salpetrige Säure.

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

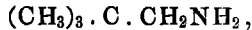
(Eingegangen am 22. October.)

Wenn man die Resultate zusammenstellt, zu welchen die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine der Fettreihe geführt hat, so zeigt es sich, dass der Verlauf der Reaction nicht immer gleichartig ist.

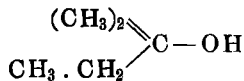
Propyl- und N-Butylamin liefern neben den entsprechenden, primären Alkoholen die Isomeren secundärer Natur, deren Auftreten durch intermediäre Bildung von Aethylenkohlenwasserstoffen erklärt worden ist ¹⁾.

Der Uebergang von secundärem Butylamin ²⁾, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{NH}_2$, in Trimethylcarbinol, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} - \text{OH}$, lässt sich in gleicher Weise deuten.

In der fünften Kohlenstoffreihe ist bisher nur das Trimethylcarbinamin,



von Freund und Lenze ³⁾ untersucht worden. Wider alles Erwarten hat es sich dabei ergeben, dass sich diese Verbindung in Amylenhydrat



verwandelt, eine Reaction, welche nur auf molecularer Umlagerung beruhen kann.

In der sechsten Reihe ist das N-Hexylamin, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \text{NH}_2$, von Frenzel ⁴⁾, das ψ -Hexylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{NH}_2$, von Freund und Herrmann ⁵⁾ der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen worden. In beiden Fällen verläuft hier die Reaction normal und es wurden die entsprechenden primären Alkohole als Hauptproducte gewonnen, während das Auftreten von Isomeren — vielleicht weil zu kleine Mengen Amin in Arbeit genommen waren —

¹⁾ V. Meyer und Forster, diese Berichte IX, 535.

V. Meyer, Barbieri und Forster, diese Berichte X, 132.

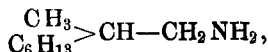
²⁾ Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 161, 43.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 2050.

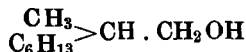
⁴⁾ Diese Berichte XVI, 744.

⁵⁾ Diese Berichte XXIII, 189.

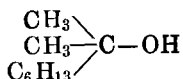
überhaupt nicht constatirt werden konnte. In Hinsicht auf diese Ergebnisse durfte man erwarten, dass ein Nonylamin von der Constitution



den primären Alkohol



liefern würde. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt; in der vorliegenden Abhandlung ist der Beweis erbracht, dass hierbei das Hexyldimethylcarbinol

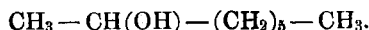


gebildet wird.

Dass diese abweichenden Resultate auf Rechnung kleiner Aenderungen in der Arbeitsmethode zu setzen sind, ist nicht zu vermuthen. Es soll daher eine grössere Zahl von Aminen untersucht werden, um zu erforschen, ob die Umsetzung der primären Fettbasen bei der Behandlung mit salpetriger Säure nach einer bestimmten Regel erfolgt.

Methylhexylcarbinol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$.

Als Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen diene der aus dem Ricinusöl durch Destillation mit Kalihydrat gewonnene normal secundäre Caprylalkohol:



Ueber die bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf das Ricinusöl gebildeten Producte sind lange Zeit hindurch die widersprechendsten Angaben gemacht worden.

Bouis ¹⁾, der diese Reaction zuerst studirte, fand, dass bei raschem Erhitzen fast ausschliesslich Caprylalkohol neben der im Rückstande bleibenden, an Alkali gebundenen Sebacinsäure gebildet werde, dass hingegen bei langsamem Erhitzen, wenn die Temperatur nicht über 225—230° steigt, auch Caprylaldehyd entstehe.

Nach Moschnin's Untersuchungen ²⁾ war nur gelindes Erwärmen nothwendig, um die Umsetzung in Caprylalkohol herbeizuführen. Bei Steigerung der Temperatur beobachtete er das Ueberdestilliren von Zersetzungsproducten des seifenartigen Rückstandes, die er als Kohlenwasserstoffe erkannte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 80, 303; 92, 395; 97, 34.

Compt. rend. 41, 603.

Journ. für prakt. Chem. 67, 239.

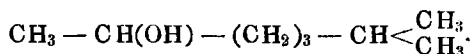
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 111.

Dachauer¹⁾ stellte die gleichzeitige Anwesenheit von Caprylaldehyd und Caprylalkohol im Destillat fest, während Wills und Railton²⁾ überhaupt keinen Alkohol der achten Reihe fanden, sondern nur Heptylalkohol. Auch Städeler's Angaben³⁾ stimmen nicht mit den Beobachtungen von Bouis überein; er erhielt manchmal Methylhexylketon, manchmal Heptylalkohol.

Limpricht⁴⁾ hingegen vermochte nur die Bildung von Caprylaldehyd nachzuweisen. Erst Schorlemmer war es vorbehalten, den Beweis zu führen, dass bei der Destillation von Ricinusöl mit Kalihydrat neben nicht unbedeutenden Mengen von Kohlenwasserstoffen, unter denen das bei 125° siedende Octylen vorherrschend ist, fast ausschliesslich Caprylalkohol gebildet wird, und dass dieser secundärer Natur ist⁵⁾.

Der von ihm mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführte Oxydationsversuch lieferte in der Kälte Methylhexylketon, beim Erhitzen Essigsäure und Capronsäure, welch' letztere er infolge ihres Siedepunktes (198—200°) mit der aus Isoamyloxyd gewonnenen identificirte.

Schorlemmer glaubte daher, dem Caprylalkohol folgende Constitution geben zu müssen:



Indess zeigten spätere, in grösserem Maasse ausgeführte Untersuchungen desselben Forschers⁶⁾, dass diese über den Caprylalkohol gemachten Angaben nicht ganz zutreffend waren. Der früher von ihm auf 181° bestimmte Siedepunkt des aus Ricinusöl gewonnenen secundären Octylalkohols wurde jetzt auf 177—178° festgesetzt, und die durch Oxydation erhaltene, diesmal bei 204—206° siedende Capronsäure in ihrem Baryum- und Calciumsalze mit der von Lieben und Rossi untersuchten normalen Capronsäure identisch gefunden, so dass Schorlemmer ihr auch normale Constitution zuschrieb und damit den Caprylalkohol als einen normalen bestimmte.

Bouis' Angaben zufolge wurden versuchsweise 500 g Ricinusöl mit der Hälfte des Gewichts an gepulvertem Kalihydrat aus einer geräumigen, ungefähr 5 Liter fassenden Glasretorte der trocknen De-

1) Ann. Chem. Pharm. 106, 69.

2) Jahresberichte 1853, 507.

3) Journ. für prakt. Chem. 72, 241.
Jahresberichte 1857, 360.

4) Ann. Chem. Pharm. 93, 242.

5) Bulletin de la société chimique de Paris 11, 150.
Ann. Chem. Pharm. 147, 222.

6) Diese Berichte VII, 1120.

stillation unterworfen. Obgleich hierbei mit der grössten Vorsicht zu Werke gegangen wurde, und die Retorte fast nur zu einem Zehntel ihres Inhalts gefüllt war, so trat doch ganz plötzlich so heftiges Aufschäumen des Gemisches ein, dass dem Uebersteigen nur durch schnelles Entfernen der Flamme vorgebeugt werden konnte.

Die Entwicklung liess sich trotz behutsamen Erhitzens nur äusserst schwierig regeln. Nach Verlauf von 3 Stunden war die sich sehr langsam vollziehende Reaction noch nicht vollendet. Da indess nur spärliche Mengen an Oel übergingen, wurde die Destillation nun unterbrochen, und die auf dem wässrigen Destillat schwimmende gelb gefärbte ölige Schicht abgehoben.

Aus 500 g Ricinusöl wurden kaum 20 g gewonnen. In der Annahme, dass die geringe Ausbeute dem langsamen Erhitzen des Gemisches zuzuschreiben sei, wurde ein zweiter Versuch mit kleineren Mengen angestellt und hierbei die Destillation in kurzer Zeit durchgeführt. Aber auch bei dieser Arbeitsweise wurde kein befriedigendes Resultat erhalten. Bedeutend günstiger war das Ergebniss, als anstatt des Ricinusöls die Kaliseife desselben zur Anwendung gelangte, die in der Schering'schen Fabrik in zuvorkommendster Weise folgendermaassen angefertigt war:

100 Theile Ricinusöl wurden mit 120 Theilen einer 15 procentigen Kalilauge unter beständigem Umrühren eine halbe Stunde erhitzt und dann nach und nach 200 Theile Wasser zugesetzt; nach längerem Stehen erstarrte das Gemisch zu einer festen Masse.

500 g derselben wurden, mit 170 g fein gepulvertem Kalihydrat gemischt, schnell destillirt. Die ebenfalls unter heftigem Aufschäumen sich vollziehende Reaction war nach einer halben Stunde beendet. Bei längerem Erhitzen oder Steigerung der Temperatur beobachtete man in der Vorlage das Auftreten übelriechender weisser Dämpfe, die jedenfalls durch Zersetzung der rückständigen seifenartigen Producte entstanden waren. Die Destillation wurde dann schnell unterbrochen. Da die Ausbeute diesmal um das Vier- bis Fünffache höher war, als bei den ersten Versuchen, wurden nach dieser Methode 8 kg Ricinusalkaliseife auf Caprylalkohol verarbeitet. An Stelle der Glasretorte wurde eine grosse, mit abschraubbarem Helm versehene Kupferretorte von ungefähr 20 Liter Inhalt benutzt, die jedesmal mit 1.5 kg Seife beschickt werden konnte. Die Destillationen liessen sich schnell und glatt ausführen und waren gewöhnlich nach $\frac{3}{4}$ Stunden beendet. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wurde nach 24 Stunden, innerhalb welcher Zeit sich die untere, schwach milchig trübe, wässrige Lösung geklärt hatte, vermittelst des Scheidetrichters getrennt und das erhaltene Oel durch festes Stangenkali entwässert. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde aus letzterem der secundäre Caprylalkohol als ein wasserklares, helles, bei $176\frac{1}{2}$ — 177° siedendes Product gewonnen.

Aus 8 kg Seife wurden 550 g dieses reinen Octylalkohols erhalten.

Methylhexylcarbinyanid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ ¹⁾.

Die Ueberführung in das Jodid wurde nicht nach der von Bouis, Schorlemmer, Cullhem ²⁾ befolgten Methode mittelst Jod und Phosphor vorgenommen, sondern in der Weise ausgeführt, dass gasförmige Jodwasserstoffsäure zuerst unter Kühlung in den Alkohol eingeleitet wurde. Da indess die Absorption bei niedriger Temperatur äusserst gering war, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und von Neuem Jodwasserstoffsäure zugeführt, die nun heftig aufgenommen wurde. Die Umwandlung in das Jodid war vollendet, sobald sich am Boden eine zuerst hellgelbe, bald aber durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbte Schicht von concentrirter Jodwasserstoffsäure ansammelte und die Flüssigkeit stark zu rauchen anfang. Das durch den Scheidetrichter getrennte und mit Natriumbisulfid entfärbte Jodid zeigte angenehmen, an Südfrüchte erinnernden Geruch und zersetzte sich vollständig beim Fractioniren unter Abscheidung bedeutender Mengen von Jod.

Die Ausbeute blieb nur wenige Procente hinter der von der Theorie verlangten zurück.

Aus 100 g Alkohol wurden gewöhnlich 180 g Jodid gewonnen.

Zur Herstellung des Cyanides wurden nun je 50 g des Jodids nach den Angaben von Felletar ³⁾ und Cullhem ⁴⁾ mit 17 g Cyankalium und der gleichen Menge Alkohol auf dem Wasserbade gekocht. Die Umsetzung ist erst nach 48 Stunden beendet. Durch das lange Kochen entsteht eine grosse Menge schmieriger Nebenproducte, sodass der Inhalt des Kolbens ein fast breiartiges Aussehen hat und tief schwarz gefärbt ist. Das durch Zusatz von vielem Wasser abgeschiedene und mit Aether aufgenommene Oel konnte durch Filtriren von den in Aether nur wenig löslichen Schmieren getrennt werden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Oel zur Entfernung der letzten verunreinigenden Beimengungen mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das im Destillat auf der wässerigen Schicht sich sammelnde gelbe Liquidum wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen und die zwischen 180° und 206° übergehende Fraction, welche das bei 200° siedende Nitril ent-

• ¹⁾ Wenn man in Anlehnung an die für die Alkohole, (Carbinole) und Amine (Carbinamine) eingeführte Nomenclatur das Methyleyanid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$, als Carbinyanid bezeichnet, so ergaben sich selbst für complicirt zusammengesetzte Nitrile verständliche Namen.

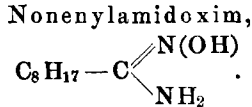
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 173.

³⁾ Zeitschr. f. Chemie 1868, 665.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 319.

halten musste, gesondert aufgefangen. Nach mehrmaligem Fractioniren konnte hieraus eine zwischen 190° und 202° siedende Flüssigkeit erhalten werden, die, wie die später ausgeführte Reduction bewies, fast reines Methylhexylcarbincyanid war.

Was die Ausbeute betrifft, so wurden hierbei aus 100 g Alkohol durchschnittlich nicht mehr als 15—16 g Cyanid = 14—15 pCt. der von der Theorie geforderten Menge gewonnen. Da das Nitril selbst nicht zur Analyse gelangte, wurde es zur näheren Charakterisirung in ein gut krystallisirendes Derivat übergeführt, das

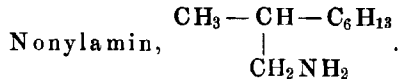


Zu 2 g Nitril wurde die äquivalente Menge (1 g) von in möglichst wenig heissem Wasser gelöstem salzsauren Hydroxylamin hinzugefügt und mit soviel absolutem Alkohol vermischt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Unter Eiskühlung wurde alsdann eine Auflösung von 0.4 g metallischem Natrium in absolutem Alkohol in kleinen Portionen eingetragen und nach jedesmaligem Zusatz der Kolben umgeschüttelt. Unter Ausscheidung von Kochsalz wirkte das Alkoholat sofort ein. Zur vollständigen Durchführung der Reaction wurde das Gemisch noch mehrere Tage bei einer Temperatur von ungefähr 60° erhalten, alsdann vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Bei der Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohol blieb etwas ungelöst zurück; das Filtrat hinterliess beim Verdunsten ein zähflüssiges, syrupartiges Oel, das nach kurzer Zeit krystallinisch wurde.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin wurde das Nonenylamidoxim in kurzen, vierseitigen Prismen vom Schmp. 84° gewonnen.

I. 0.16 g gaben 0.3667 g Kohlensäure und 0.1693 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	62.79	62.55 pCt.
H	11.63	11.75 »



Um das normal-secundäre Octylecyanür mittelst nascirenden Wasserstoffs zum Nonylamin zu reduciren, wurde es in der 12- bis 13fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst, das Gemisch in einem mit langem Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, und metallisches Natrium, von dem ungefähr das Vierfache der theoretisch zur Reduction erforderlichen Menge angewandt wurde, in kleinen

Stücken eingetragen. Sobald sich Natriumalkoholat auszuscheiden begann, wurde soviel Alkohol zugegeben, dass die Lösung wieder klar wurde.

Nach Beendigung der heftig verlaufenden Reaction liess man das Gemisch erkalten und destillirte das entstandene Amin mit Wasserdämpfen in eine verdünnte Salzsäure enthaltende Vorlage über. Aus dem auf dem Wasserbade eingedampften Destillat sonderten sich an den Gefässwandungen fettglänzende, gelblichweisse Krystalle ab, während die Hauptmenge des Rückstandes eine klebrige, zähe Masse bildete, die erst beim Erkalten krystallinische Structur annahm. Um das salzsaure Nonylamin von etwaigen Beimengungen an Chlorammonium zu befreien, wurde es mit absolutem Alkohol digerirt und filtrirt, wobei nur kleine Mengen ungelöst zurückblieben. Die nach dem Verjagen des Alkohols erhaltenen Krystalle lösten sich leicht in Aether, Benzol und in Wasser. An der Luft zogen sie Wasser an und zerflossen.

Aus heisser, concentrirter, alkoholischer Lösung wurden durch Zusatz von Ligroïn schön weisse, verfilzte Nadeln gewonnen, die bei 105° zu schmelzen anfangen und erst bei 130° völlig verflüssigt waren.

Die Substanz erwies sich bei der Analyse noch als unrein, und erst durch 7- bis 8maliges Umkrystallisiren wurde ein Präparat erhalten, welches einigermassen stimmende Zahlen lieferte.

0.1399 g gaben 0.3106 g Kohlensäure und 0.1608 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	60.17	60.54 pCt.
H	12.27	11.79 »

Zur Herstellung grösserer Mengen des reinen Chlorhydrates ist es vortheilhafter, das Rohproduct mit Alkali zu zerlegen, die freie Base durch Fractioniren zu reinigen und dann wieder mit Salzsäure zu behandeln.

12 g von dem durch Eindampfen gewonnenen rohen salzsauren Nonylamin wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Aether überschichtet und zu dem Gemisch starke Kalilauge in geringem Ueberschuss zugesetzt. Nach Beendigung der durch Schütteln beschleunigten Umsetzung wurde die ätherische Schicht abgehoben und die wässrige Alkalilösung noch mehrmals mit Aether ausgezogen, um auch die letzten Spuren von Amin aufzunehmen. Die ätherische Lösung wurde mit Stangenkali entwässert, und die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Flüssigkeit fractionirt. Bei niedriger Temperatur destillirte nur wenig über. Das Thermometer stieg schnell bis auf 180°, und während es von hier bis auf 188° nur ganz allmählich höher ging, destillirte die gesammte Oelmenge über, wobei der weitaus grösste Theil indess innerhalb der

letzten drei Grade übergang. Nach mehrmaligem Fractioniren konnte ein wasserklares, stark basisch-fischartig riechendes, bei 185—186° siedendes Liquidum erhalten werden, das durch die Analyse als Nonylamin charakterisirt wurde. 12 g Chlorhydrat lieferten 6 g der reinen Base.

I. 0.2312 g Substanz gaben 0.6388 g Kohlensäure und 0.3105 g Wasser.

II. 0.2869 g Substanz gaben 25.8 ccm Stickstoff (22°, 762 mm).

III. 0.1863 g Substanz gaben 17.2 ccm Stickstoff (23°, 760 mm).

	Theorie	Versuch			pCt.
		I.	II.	III.	
C	75.52	75.34	—	—	
H	14.69	14.92	—	—	»
N	9.79	—	10.22	10.3	»

Das Amin zeigte stark alkalische Reaction, färbte selbst in der grössten Verdünnung rothes Lackmus blau und bildete mit Salzsäuredämpfen dicke, weisse Nebel. An der Luft war es verhältnissmässig lange beständig. Auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff erwärmte es sich beträchtlich unter Bildung des Nonylaminsalzes der Nonyldithiocarbaminsäure, welches beim Erkalten sich krystallinisch ausschied.

Aus dem Amin wurde das Chlorhydrat, $C_9H_{19}NH_2 \cdot HCl$, dargestellt, indem die Base mit einem Ueberschuss von Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Das einmal aus Ligroin umkrystallisirte Salz zeigte beim Schmelzen dasselbe Verhalten, wie es oben schon beschrieben wurde.

Die mit 0.1969 g Substanz ausgeführte Chlorbestimmung lieferte 0.1558 g Chlorsilber.

	Theorie	Versuch
Cl	19.77	19.63 pCt.

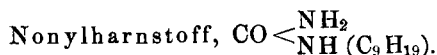
Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{19}NH_2HCl)_2PtCl_4$

wurde durch Zusatz von Platinchlorid zu der ziemlich concentrirten alkoholischen Lösung des reinen salzsauren Amins als ein aus schönen gelben Nadeln bestehender Niederschlag erhalten.

0.1787 g Substanz gaben 0.0504 g Platin.

	Theorie	Versuch
Pt	28.28	28.20 pCt.

Zur näheren Charakterisirung des Amins wurde eine Reihe von Derivaten desselben dargestellt.

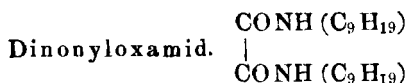


Zu der wässrigen Lösung des salzsauren Amins wurde eine ebenfalls wässrige Lösung der berechneten Menge von cyansaurem Kali hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei trat sogleich die Abscheidung eines gelben Oeles ein, das

nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Zur Trennung desselben von dem bei der Reaction gebildeten Chlorkalium wurde der ganze Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen, gelinde erwärmt und filtrirt. Der nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende Harnstoff wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Er bildet glänzend weisse, vierseitige Prismen, die bei 92° schmelzen.

0.1952 g Substanz gaben 0.4621 g Kohlensäure und 0.2134 g Wasser.

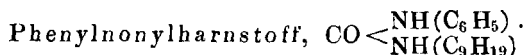
	Theorie	Versuch
C	64.52	64.57 pCt.
H	11.83	12.14 »



1.5 g des freien Amins wurden in ätherischer Lösung mit 0.76 g Aethyloxalat zusammengebracht. Unter Abscheidung eines geringen weissen krystallinischen Niederschlages wirkten beide auf einander ein. Zur vollständigen Durchführung der Reaction wurde indess das Gemisch noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der anfangs abgeschiedene krystallinische Körper wieder in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine farblose schwerflüssige Masse, die in der Kälte zu einem weissen Krystallbrei erstarrte. Das aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirte Oxamid bildete kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 92° .

Von 0.1491 g Substanz wurden 0.3882 g Kohlensäure und 0.1631 g Wasser gewonnen.

	Theorie	Versuch
C	70.59	70.56 pCt.
H	11.76	12.13 »



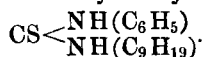
1.5 g freies Amin werden mit der berechneten Menge Phenylisocyanat in alkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende ölige Liquidum war nach achttägigem Stehen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure vollständig erstarrt. Die in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Aceton leicht löslichen Krystalle wurden von Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur garnicht aufgenommen; damit erhitzt, schmolzen sie zu einem gelben Oele zusammen, das erst nach längerem Kochen in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich ein Theil wieder als Oel ab, das nach einiger Zeit in die krystallinische Form überging, während der andere nach längerem Stehen aus der Eisessig-Lösung in grossen, spießförmigen Krystallen anschoss.

Der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Harnstoff bildete lange, vierseitige, übereinandergeschobene Prismen, vom Schmelzpunkt 63°.

0.133 g Substanz gaben 0.3592 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	73.28	73.16 pCt.
H	9.92	10.08 «

Symmetrischer Phenylnonylsulfoharnstoff.



Aequimoleculare Mengen von Senföl und Base vereinigen sich sehr energisch miteinander. Beim Erkalten erhält man eine syrupöse, bald erstarrende Masse, die aus verdünntem Alkohol in kleinen Tafeln, Schmelzpunkt 58—60°, erhalten werden kann. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn, Aceton.

0.1314 g Substanz lieferten 0.3321 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.

	Theorie		Versuch
C ₁₆	191	69.06	68.93 pCt.
H ₂₆	26	9.35	9.45 »

Verhalten des Nonylamins gegen salpetrige Säure.

a) Nonylen, C₉H₁₈.

15 g des Chlorhydrats der Base wurden in 10 g Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Silbernitrit bei gelinder Temperatur, die 50° nicht überstieg, auf dem Wasserbade digerirt. Unter bedeutender Schaumbildung ging die Umsetzung vor sich. Die durch Silbernitrat anfänglich gelb gefärbte Mischung nahm immer mehr infolge des sich ausscheidenden Chlorsilbers eine weisse Farbe an, und bald machte sich ein stark aromatischer, etwa dem Nitril ähnlicher Geruch bemerkbar.

Die Umwandlung des salzsauren Amins in das Nitrit der Base war beendet, als das gebildete Chlorsilber mit dem überschüssigen, salpetrigsauren Silber sich zu Boden gesetzt und die überstehende Flüssigkeit sich geklärt hatte. Beim Auswaschen des durch Absaugen getrennten Niederschlages machte sich im Filtrat eine mit der Zeit immer stärker werdende Trübung bemerkbar, und es begannen sich allmählich einzelne Oeltropfen abzuscheiden, die sich als dunkelbraune Schicht am Boden absetzten. Die Menge derselben war indess so gering, dass eine Reinigung und Bestimmung der in Aether aufgenommenen, vermittelst des Scheidetrichters getrennten Substanz nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nicht ausgeführt werden konnte. Das Oel besass den charakteristischen Geruch, der sich bei der Umsetzung des Chlorhydrats auf dem Wasserbade gezeigt hatte, und war vielleicht Salpetrigsäurenonyläther.

Da eine Probe der wässrigen Lösung des Aminnitrits beim Erwärmen eine Oelabscheidung unter Stickstoffentwicklung bewirkte, wurde sogleich die gesammte Flüssigkeit in eine Retorte gefüllt und der Destillation unterworfen. Schon beim gelinden Erhitzen trat eine sehr gleichmässig verlaufende Stickstoffentwicklung ein. Zuerst destillirte nur Wasser, doch ging bei Steigerung der Temperatur dann auch ein gelblich gefärbtes Oel mit über, das sich in der Vorlage auf der klaren wässrigen Schicht ansammelte. Die letzten flüssigen Bestandtheile in der Retorte konnten nur durch stärkeres Erhitzen übergetrieben werden. Im Rückstande blieb eine ziemlich bedeutende Menge einer grauschwarzen, silberhaltigen Substanz. Das im Destillat vorhandene, von der unteren Schicht getrennte ölige Product zeigte keine alkalische Reaction; doch konnte die Anwesenheit eines stickstoffhaltigen Körpers durch die Berlinerblaureaction nachgewiesen werden. Vielleicht hatten sich kleine Mengen von Dinonylnitrosamin gebildet, wie ja auch schon Linnemann und V. Meyer das Auftreten solcher stickstoffhaltigen Verbindungen bei der Umsetzung des Propyl- und Butylamins constatirt haben. Indess gelang es nicht durch Fractioniren einen derartigen Körper abzuscheiden. Nach längerem Stehen über geglühtem kohlsauren Kali wurde das Oel fractionirt. Neben geringen Mengen von bei niedriger Temperatur übergehenden Bestandtheilen konnten gleich zwei sich durch grosse Abstände ihrer Siedepunkte von einander unterscheidende Fractionen gesondert werden, die eine zwischen 135 und 150°, die andere zwischen 170 und 192°. Aus dem niedrigsiedenden Producte wurde nach mehrmaligem Fractioniren ein leicht bewegliches, wasserklares, bei 141—144° übergehendes Liquidum von angenehm aromatischem Geruch gewonnen. Die Vermuthung, dass in diesem ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vorläge, wurde durch die Analyse bestätigt.

0.2433 g Substanz gaben 0.749 g Kohlensäure und 0.311 g Wasser.

	Theorie		Versuch	
C ₉	108	85.71	C	83.96 pCt.
H ₁₈	18	14.29	H	14.20 »
	126	100.00		98.16 pCt.

Als die Substanz zur weiteren Reinigung nochmals über Natrium destillirt wurde, ging sie zwischen 141.5—143° über und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen.

0.2377 g Substanz lieferten 0.7452 g Kohlensäure und 0.3172 g Wasser.

	Theorie		Versuch	
C ₉	108	85.71		85.50 pCt.
H ₁₈	18	14.29		14.83 »
	126	100.00		100.33 pCt.

Dass dieser Körper, welcher durch das Ergebniss der Analyse und sein Verhalten gegen Brom — letzteres wird in der Kälte ab-

sorbirt — als ungesättigter Kohlenwasserstoff sich charakterisirt, ein Nonylen ist, folgt aus seiner Entstehung. Bestätigt wird diese Auffassung durch das Ergebniss einer Moleculargewichtsbestimmung nach Hofmann.

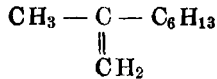
Dieselbe ergab die Zahl 129, während die Theorie für C_9H_{18} 126 erfordert. Zur Anwendung gelangten 0.0765 g Substanz. Als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol.

$$V = 66.3 \text{ ccm, } T = 205^\circ, t = 12^\circ,$$

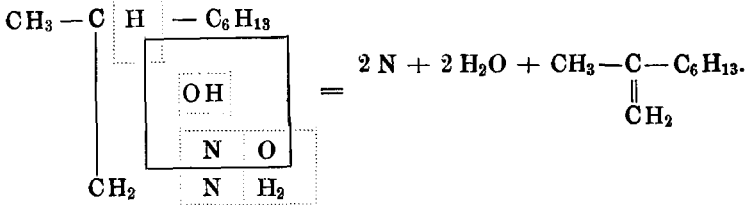
$$B = 767 \text{ mm, } h' = 390 \text{ mm, } h'' = 102 \text{ mm.}$$

Das specifische Gewicht wurde bei $11^\circ = 0.7318$ gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Dem Nonylen ist gemäss seiner Entstehung aus dem salpetrigen sauren Nonylamin die Constitution:



zuzuschreiben, wie durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



b) Nonylalkohol, $C_9H_{20}O$.

Aus der zwischen 170 und 192° siedenden Fraction des bei der Zersetzung des salpetrigen sauren Amins erhaltenen Oels konnte nach mehrmaligem Fractioniren ein zwischen 180 und 187° übergehendes, wasserklares Liquidum abgeschieden werden, aus dem aber kein in engeren Grenzen siedendes Product sich gewinnen liess. Das Thermometer stieg von 180° an gleichmässig langsam bis auf 187° , wobei indess bei $183 - 184^\circ$ eine Neigung zur Constanz nicht zu verkennen war, weshalb denn auch die hier übergehenden Bestandtheile zur Analyse aufgefangen wurden.

Von 0.2011 g Substanz wurden 0.5421 g Kohlensäure und 0.2428 g Wasser erhalten.

	Theorie	Versuch
C	75	73.52 pCt.
H	13.88	13.41 »

Dass vorliegender Körper der erwartete Alkohol sein müsse, liessen die gefundenen Zahlen vermuthen. Da indess das Material

zur weiteren Reinigung nicht mehr ausreichte, so musste ein neues Quantum Amin verarbeitet werden. Bei diesem Versuche, zu dem wir 22 g Chlorhydrat anwandten, wurde die Darstellungsweise etwas modificirt. Um die Bildung des bei der vorigen Umsetzung während des Digerirens auf dem Wasserbade entstandenen Oeles soviel wie möglich zu verhindern, liess man das Gemisch der wässrigen Lösung des salzsauren Nonylamins mit dem Silbernitrit drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Als indess nach Ablauf dieser Zeit die Umsetzung in das salpetrigsaure Salz sich nur erst zum ganz geringen Theil vollzogen hatte, wurde das Gemisch wieder auf dem Wasserbade bei 50° digerirt.

Auch diesmal schieden sich wieder beim Auswaschen des Chlor-silberniederschlags einige Oeltropfen ab, doch in viel geringerer Menge als bei dem ersten Versuch. Die wässrige Lösung des salpetrigsauren Nonylamins wurde diesmal unter Rückfluss solange gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen war. Nach dem Erkalten nahm man das auf der wässrigen Schicht schwimmende gelb gefärbte Oel in Aether auf, liess die ätherische Lösung 2 Tage über geschmolzenem Chlorcalcium stehen und fractionirte dann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels. Im Gegensatz zu den bei der ersten Darstellung beobachteten Erscheinungen wurde diesmal innerhalb der Temperaturgrade, bei denen früher das niedriger siedende der beiden Producte übergegangen war, also zwischen 135° und 150° keine Fraction erhalten. Das Thermometer stieg von Anfang an gleich schnell in die Höhe und erhob sich bis auf 148°, ehe überhaupt erwähnenswerte Mengen überdestillirten. Von hier bis 160° konnte ein ziemlich bedeutendes Quantum aufgefangen werden. Dann stieg das Thermometer schneller bis 175° und zwischen 175° und 190° ging wieder die Fraction über, in der der neue Alkohol enthalten sein musste.

Aus der zwischen 148° und 160° siedenden Flüssigkeitsmenge konnte trotz der grössten Sorgfalt kein constant destillirendes Product gewonnen werden.

Das bei 175—190° übergehende Liquidum gab nach zweimaligem Fractioniren eine zwischen 180° und 187° siedende Flüssigkeit, welche zur Entfernung der letzten Spuren Wasser mit geglühtem Baryumoxyd mehrere Stunden auf dem Wasserbade bei 60—70° digerirt wurde. Beim Fractioniren hinterliess die vom Baryumoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, die in nichts ihren Siedepunkt verändert hatte, einen bedeutenden gelben fettglänzenden Rückstand, welcher durch concentrirte Salzsäure in ein Oel und einen weissen krystallinischen, auf Zusatz von Wasser löslichen Körper (BaCl_2) zerlegt wurde. Das in absoluten Aether aufgenommene Oel wurde getrennt und nach

dem Verdunsten des Lösungsmittels fractionirt. Es siedete genau bei derselben Temperatur als der Alkohol.

Der Rückstand war also nichts anderes als die Baryumverbindung des Nonylalkohols.

Von dem zwischen 180° und 187° überdestillirenden Product wurden 5 g gewonnen.

Die bei 183—184° übergehenden Bestandtheile wurden wieder zur Analyse aufgefangen.

I. 0.1456 g Substanz gaben 0.3998 g Kohlensäure und 0.1794 g Wasser.

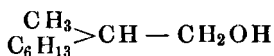
II. 0.1725 g Substanz gaben 0.4750 g Kohlensäure und 0.2144 g Wasser.

	Theorie		Versuch	
			I.	II
C ₉	108	75	74.89	75.09 pCt.
H ₂₀	20	13.88	13.69	13.81 »
O	16	11.12	—	— »
	144	100.00		

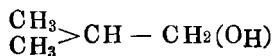
Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der vorliegende Körper ein Nonylalkohol ist, dessen Siedepunkt bei 183—184° liegt. (Barometerstand: 762 mm; Quecksilbersäule ganz in Dampf.)

Das spec. Gewicht wurde bei 12° = 0.8211 gefunden, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Der Alkohol besitzt einen dem Nonylen ähnlichen aromatischen Geruch und ist in Wasser unlöslich.

Der Siedepunkt des gewonnenen Products deutete von vornherein darauf hin, dass kein einfacher Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl vor sich gegangen war. Denn eine derartige gebildete Verbindung von der Formel

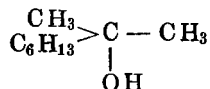


hätte ungefähr bei 206° sieden müssen, eine Zahl, zu welcher man gelangt, wenn zum Siedepunkt des Isobutylcarbinols (108.4°)



fünffmal 19.5 hinzuaddirt wird.

Dagegen befindet sich der Siedepunkt des neuen Alkohols, wenn man ihm die Constitution



zuschreibt, in völliger Uebereinstimmung mit den Kochpunkten, welche für die Carbinole von analoger Zusammensetzung aufgefunden worden sind.

Trimethylcarbinol	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} - \text{OH}$	83°	} 19.5°	
Dimethyläthylcarbinol . . .	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C} - \text{OH}$	102.5°		
Dimethylpropylcarbinol . . .	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{C} - \text{OH}$	122.5°		} 20°
Dimethylhexylcarbinol . . .	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \text{C} - \text{OH}$	183°		} 60° = } 3 × 20°

Die Bildung eines tertiären Alkohols ist leicht erklärlich, zumal wenn man die Thatsache ins Auge fasst, dass ein Nonylen als Nebenproduct bei der Reaction isolirt worden ist.

Einen weiteren Anhalt für die Annahme, dass der vorliegende Körper ein tertiärer Alkohol ist, gewähren die bei der Oxydation desselben gemachten Beobachtungen.

3 g Alkohol wurden nach der von Zincke¹⁾ für die Oxydation des primären Octylalkohols angewandten Methode mit einem Gemisch von 2 Theilen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3 Theilen H_2SO_4 und 9 Theilen Wasser, das man langsam zu dem in einem Kolben mit Rückflusskühler befindlichen Alkohol zufließen liess, 5 Stunden lang erhitzt. Zu der dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit wurde viel Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das wässrige Destillat, auf welchem eine kleine, farblose Schicht schwamm, wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, wobei die Oelschicht in Lösung ging, und dann auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem heissen Alkohol ausgezogen und das unlösliche Natriumcarbonat abfiltrirt. Die alkoholische Lösung erstarrte nach dem Einengen auf dem Wasserbade zu einer geleeartigen Masse, die nach dem vollständigen Verdunsten des Alkohols fest krystallinisch wurde. Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Oel ab und gab mit Kupfersulfat einen blauen Niederschlag, der sich zu einer klebrigen Masse zusammenballte, die nach kurzer Zeit fest wurde und krystallinische Structur annahm. Das durch Chlorcalcium aus der wässrigen Lösung gefällte Calciumsalz bildete kleine weisse Blättchen, während das Baryumsalz als flockiger Niederschlag erhalten wurde. Von dem ebenfalls in käsigen Flocken gewonnenen Silbersalz wurden zwei Silberbestimmungen gemacht, die dieselben Werthe ergaben.

¹⁾ Zincke, Ann. Chem. Pharm. 152, 9.

0.2614 g Substanz lieferten 0.129 g Silber.

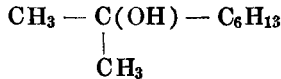
0.266 g » » 0.1321 g »

Die erste Analyse ergab 49.35 g Silber.

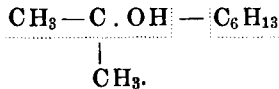
» zweite » » 49.56 g »

Wäre die vorliegende Substanz ein primärer Alkohol, so hätte bei der Oxydation eine Nonylsäure entstehen müssen, deren Silbersalz 40.53 pCt. Ag enthält. Da nun die durch die Analyse gefundenen Zahlen sich fast um 9 pCt. höher stellen, so kann nicht daran gezweifelt werden, dass das Oxydationsproduct keine Säure der neunten Reihe ist.

Die Zahlenwerthe stimmen vielmehr annähernd auf das Silbersalz der Capronsäure, (für heptylsaures Silber berechnet sich 44 pCt. Silber) welches 48.15 pCt. Silber verlangt. Die Bildung dieser Säure wird aber nur verständlich, wenn man einen tertiären Alkohol von der Constitution:

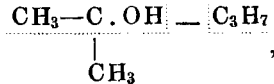


zu Grunde legt, der sich bei der Oxydation in Capronsäure, Kohlensäure und Essigsäure spaltet:



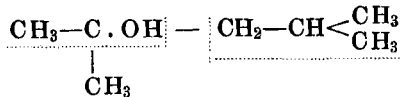
Dass in der That ein Alkohol von solchem Bau in dieser Weise zerfallen muss, geht aus dem Verhalten analog zusammengesetzter Verbindungen bei der Oxydation hervor.

So wird das Dimethylpropylcarbinol,



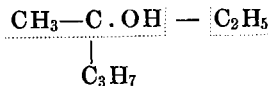
zu CO_2 , CH_3COOH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ oxydirt.

Dimethylisobutylcarbinol,



gibt CO_2 , CH_3COOH und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$.

Methyläthylpropylcarbinol,



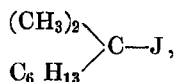
liefert 2 CH_3COOH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

Wenn die durch die Analyse ermittelten Werthe etwas höher sind als sie von der Theorie für das Silbersalz der Capronsäure verlangt werden, so ist dies jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben, dass das Capronat noch mit etwas Acetat vermenget war.

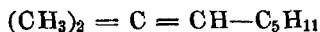
Ein kleiner Theil des Natriumsalzes wurde in die Zinkverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt in mikroskopisch kleinen zu Aggregaten vereinigten platten Nadeln. Beim Trocknen derselben im Wasserstoffstrom trat bei 90° Zersetzung ein, so dass der Rückstand nicht analysirt werden konnte.

Nonylen aus Dimethylhexylcarbinol.

Das Dimethylhexylcarbinol geht beim Einleiten von Jodwasserstoffsäure in das Jodid,



über. Aus letzterem wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali ein Nonylen gewonnen, welches bei 140—144° siedete. Ob dasselbe mit dem früher beschriebenen identisch oder ob ihm die Constitution



zukommt, konnte nicht weiter untersucht werden.

544. R. Nietzki: Synthese des Weselsky'schen Resorcinblaus.

(Eingegangen am 29. October.)

Bei Gelegenheit einer mit A. Dietze und W. Mäckler¹⁾ gemeinsam veröffentlichten Arbeit, welche die Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe zum Gegenstand hatte, schlug ich vor, die von dem Entdecker gewählten Namen »Diazoresorcin und Diazoresorufin« zeitgemäss in Resazurin und Resorufin umzuändern. Es war dabei übersehen worden, dass schon früher durch A. Ehrlich²⁾ die Namen Resazoïn und Resorufin für dieselben Körper vorgeschlagen waren. Herr Benedikt, welcher mich auf die Anfangs übersehene Ehrlich'sche Publication

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3020.

²⁾ Wiener Monatshefte 8, pag. 425.