

siedende Flüssigkeit dar, ein Gemisch verschiedener Körper, die wir nicht weiter untersucht haben.

Die Methylierung des Phloretins ist also zum grössten Theil wenigstens, sobald sich einmal das bei 58° schmelzende Product gebildet hat, beendet.

Bologna, im April 1895.

284. N. Menschutkin: Zur Chemie des Stickstoffs: über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze.

(Eingegangen am 7. Juni).

Mit der Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeiten der Amine begeben sich auf einen in letzter Zeit viel betretenen Boden. Noch im letzten Jahre, dem Vorbilde Ostwald's¹⁾ nach, hat Bredig²⁾ die Affinitätsgrössen der Basen durch die Bestimmung ihrer Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen festgestellt. Ihm ist Walker³⁾ auf demselben Wege vorangegangen. Auch hat der vorzeitig dahingegangene E. Lellmann⁴⁾ dieselbe Frage durch Bestimmung des Theilungsverhältnisses einer Säure zwischen zwei um dieselbe concurrirenden Basen zu beantworten gesucht. Ich zögere nicht auch meine diesbezüglichen Untersuchungen zu veröffentlichen, da dieselben mittels einer von den vorigen gänzlich verschiedenen Methode unter Ausschluss von Wasser ausgeführt sind und Resultate ergaben, die sich nicht immer, vielleicht eben durch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen verursacht, mit denen meiner Vorgänger decken und neue Seiten in der uns interessirenden Frage erblicken lassen.

Um die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine erforschen zu können, war es erforderlich, eine solche Bildungsweise dieser Verbindungen zu wählen, bei der man die Bildung sämtlicher Formen erwarten konnte. Eigentlich war keine Wahl zu treffen, da nur die Methode von A. W. v. Hofmann — die Einwirkung der Halogenalkyle auf Ammoniak und Amine — sämtliche Verbindungen darzustellen erlaubt. Ich muss auf die ausführliche Abhandlung verweisen, um zu zeigen, in welcher Weise es gelungen ist, in vielen Fällen diese Reaction so zu zergliedern, dass dieselbe zur Bildung einzelner Amine führte.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 33, 352.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 289.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 319.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 260, 262.

Alle Versuche sind mit den Bromalkylen ausgeführt, welche in Quantitäten von 1 Mol. auf 2 Mol. Amin genommen und in Gegenwart von 15 Vol. Benzöl auf 1 Vol. der Mischung der reagirenden Substanzen bei 100° in zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt wurden. Nach erfolgtem Erwärmen, um den Gang der Reaction verfolgen zu können, wurden die Röhrchen in einer mit etwas Wasser gefüllten Flasche zertrümmert und die Bestimmung des gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes durch Titriren mit Silberlösung nach Mohr ausgeführt.

Die Einwirkung der Bromalkyle auf Amine geht unter oben angegebenen Bedingungen entsprechend dem Gesetze der activen Massen vor sich und ist durch die bekannte Gleichung für dimoleculare Reactionen wiedergegeben:

$$\frac{dx}{dt} = (A - x)(B - x)c$$

Da in unseren Versuchen $A = 2B$ ist, so haben wir

$$c = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$$

Die weiter unten gegebenen Constanten sind mit 10^6 multiplicirt, nicht um damit die Genauigkeit der Versuche anzugeben, die lange nicht dieses Verhältniss erreicht, sondern um den Vergleich der Constanten mit einander zu erleichtern und weil, des grossen Intervalls zwischen den Bildungsgeschwindigkeiten der Amine wegen, wir Einheiten mit zehn Tausenden zu vergleichen haben werden.

Es lag im Plane der Untersuchung nicht nur die früher von mir bei der Bildung anderer Kohlenstoffverbindungen (Ester, Amide, Anilide) beobachteten Regelmässigkeiten, den Einfluss der Structur der Kohlenstoffketten und deren Zahl betreffend, wiederum zu prüfen, sondern auch die Bedingungen des Uebergangs des dreiatomigen Stickstoffatoms in das fünfatomige zu erforschen, wie dieses bei der Vereinigung der Haloïdalkyle mit den Aminen der Fall ist.

Dem Gesagten entsprechend, zerfällt die Erforschung der Bildungsgeschwindigkeit der Amine in folgende zwei Abtheilungen: 1. über den Einfluss der Anzahl der Ketten auf die Geschwindigkeit der Bildung der Amine; 2. über den Einfluss der chemischen Structur der Ketten auf die Fähigkeit der Amine, sich mit den Halogenalkylen zu vereinigen.

Nur die erste dieser Abhandlungen ist so weit fortgeschritten, dass ich deren allgemeine Resultate hier darlegen kann. Für alle zahlreichen Einzelheiten betreffend die Manipulationen, die Zergliederung der Hofmann'schen Reaction in ihre einzelnen Phasen, der Bildung einzelner Amine mit bestimmter Kettenzahl entsprechend, sowie die Controlle des Reactionsanges, verweise ich auf die ausführliche Abhandlung, die in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen wird.

Folgende Tabellen enthalten die Zusammenstellung der Constanten der Bildungsgeschwindigkeit verschiedener Amine. Jede Tabelle stellt die Geschwindigkeitsconstanten der angegebenen Reactionen für ein und dasselbe Bromalkyl dar, die nach der Grösse der Constanten geordnet sind.

I.	II.
$(\text{CH}_3)_2 \text{NH} + \text{CH}_3 \text{Br} = 59954$	$(\text{CH}_3)_3 \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 34263$
$(\text{CH}_3)_3 \text{N} + \text{CH}_3 \text{Br} = 47437$	$(\text{CH}_3)_2 \text{NH} + \text{C}_3\text{H}_5 \text{Br} = 30833$
$(\text{CH}_3) \text{NH}_2 + \text{CH}_3 \text{Br} = 31910$	$(\text{CH}_3) \text{NH}_2 + \text{C}_3\text{H}_5 \text{Br} = 8302$
$(\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}_2 + \text{CH}_3 \text{Br} = 19377$	$(\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 3807$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{NH} + \text{CH}_3 \text{Br} = 16886$	$(\text{C}_2\text{H}_7) \text{NH}_2 + \text{C}_3\text{H}_5 \text{Br} = 3783$
$(\text{C}_2\text{H}_7) \text{NH}_2 + \text{CH}_3 \text{Br} = 15215$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \text{NH} + \text{C}_3\text{H}_5 \text{Br} = 2910$
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \text{NH} + \text{CH}_3 \text{Br} = 10264$	$\text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_5 \text{Br} = 1380$
$\text{NH}_3 + \text{CH}_3 \text{Br} = 5471$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{N} + \text{C}_3\text{H}_5 \text{Br} = 757$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{N} + \text{CH}_3 \text{Br} = 5380$	
III.	IV.
$(\text{CH}_3)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 1534$	$(\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \text{Br} = 65$
$(\text{CH}_3)_3 \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 1053$	$(\text{C}_3\text{H}_7) \text{NH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \text{Br} = 60$
$(\text{CH}_3) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 490$	$\text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \text{Br} = 44$
$(\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 214$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \text{NH} + \text{C}_3\text{H}_7 \text{Br} = 21$
$(\text{C}_3\text{H}_7) \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 184$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \text{N} + \text{C}_3\text{H}_7 \text{Br} = 0.5$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 182$	
$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 124$	
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 101$	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{Br} = 30$	

Wie aus der Tabelle ersichtlich, variiert bei der Einwirkung der Bromalkyle auf die Amine die Geschwindigkeit in weiten Grenzen. Von den Bromalkylen, die untersucht waren, geben Bromäthyl und Bromallyl die grössten Geschwindigkeiten, wohingegen Brommethyl und Brompropyl mit kleinen Geschwindigkeiten einwirken. Was die Amine anbetrifft, so finden wir die Methylamine an den ersten Stellen, sodann fallen die Geschwindigkeiten sehr schnell. Mit den grössten Bildungsgeschwindigkeiten begabt sind Dimethyl- und Trimethylamin, die organischen Basen par excellence. Ammoniak ist nur seiner Zusammensetzung nach der Typus der Amine; es nimmt in den Tabellen einen der bescheidensten Plätze, zwischen Dipropyl- und Triäthylamin, also unter den mittelstarken oder gar schwachen Basen, ein.

Ungeachtet der Verschiedenheiten in den chemischen Eigenschaften der für die Untersuchung gewählten Bromalkyle, ungeachtet der Verschiedenheit der bei der Bildung der Amine stattfindenden Reactionen, ungeachtet der enormen Verschiedenheiten in den Geschwindigkeiten, mit welchen die Bildung der Amine verläuft — in jeder Tabelle, nach der Grösse der Bildungsgeschwindigkeit geordnet, zeigen die Amine eine und dieselbe Reihenfolge. Für die

äussersten Glieder der Reihen, für die mit den grössten oder kleinsten Bildungsgeschwindigkeiten begabten Amine, ist, eben aus diesen Gründen, die Bestimmung der Reihenfolge der Amine unschwer. Wir wollen, bei den schwierigeren Fällen, bei den mit mittleren Geschwindigkeiten sich bildenden Aminen etwas verweilen, auch in diesen Fällen geben die Tabellen eine und dieselbe Antwort. So erscheinen die Bildungsgeschwindigkeiten von z. B. Diäthylamin und Propylamin nahe gleich in allen Tabellen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

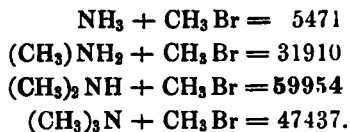
	bei d. Einwirkung von CH_3Br	bei d. Einwirkung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	bei d. Einwirkung von $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	16886	3807	182
$(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2$	15215	3783	184

Die Identität der mit verschiedenen Bromalkylen erzielten Resultate zeigt, dass die gewählte experimentelle Methode, die Regelmässigkeiten der Bildungsgeschwindigkeiten der Amine zu erforschen, eine sichere ist.

Nach dieser Begründung der Methode wollen wir zur Betrachtung der für diesen Theil der Untersuchung bestimmten Frage — über den Einfluss der Zahl der Kohlenstoffketten auf die Verbindungsfähigkeit der Amine mit den Bromalkylen — schreiten.

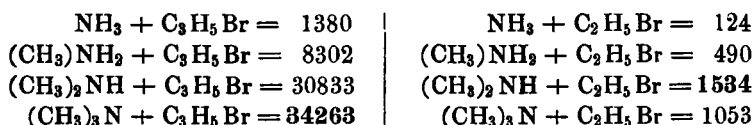
Den Ergebnissen oben gegebener Tabellen zufolge lassen sich die Amine betreffs des Einflusses der Ketten auf ihre Bildungsgeschwindigkeit in folgende drei Typen eintheilen.

Erster Typus. Die Merkmale dieses Typus sind die folgenden: das Minimum der Geschwindigkeit entspricht der Bildung des primären Amins, das Maximum der Bildung des tertiären Amins oder dem Alkylammoniumsalz. Die Methylamine sind die besten Repräsentanten dieses Typus, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

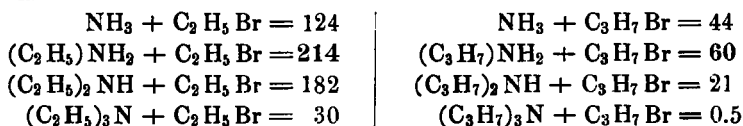


Die maximalen Bildungsgeschwindigkeiten sind in dieser wie in den folgenden Tabellen fett gedruckt. Die charakteristische Vertheilung der Bildungsgeschwindigkeiten der Methylamine hat erlaubt, sehr präcis die einzelnen Reactionen durchzuführen unter ausschliesslicher Bildung einzelner verschieden substituirt Methylamine.

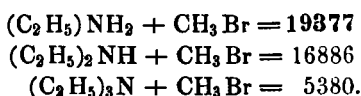
Zu dem ersten Typus gehören ausser den Methylaminen noch die gemischten methylhaltigen Amine, die durch Einwirkung verschiedener Bromalkyle auf die Methylamine entstehen. Als Beispiele geben wir die Bildungsgeschwindigkeiten der Allylmethylamine und der Aethylmethylamine.



Zweiter Typus. Das Maximum der Geschwindigkeit fällt auf die Bildung des secundären Amins. Beispiele: Aethyl- und Propylamine

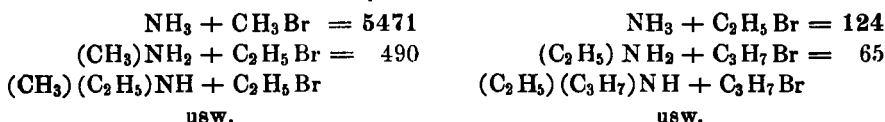


Von den gemischten Aminen gehören zu diesem Typus alle diejenigen, die durch Einwirkung von Bromalkylen, Methylbromid nicht ausgenommen, auf die Amine des zweiten Typus entstehen. Beispiel: Methyläthylamine



Zu dem zweiten Typus gehören die meisten Amine. Die secundären Amine, die sich mit der grössten Geschwindigkeit bilden, sind in mancher Hinsicht z. B. durch grössere Krystallisationsfähigkeit der Salze u. d. m. ausgezeichnet.

Dritter Typus. Das Maximum der Geschwindigkeit ist schon bei der Bildung des primären Amins erreicht; die Geschwindigkeit fällt sodann und erreicht das Minimum bei der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen. Bei den ungemischten Aminen habe ich keine solche Reihe untersuchen können; Reihen der Amine, die sich als solche documentiren, werden weiter unten angeführt. Die gemischten Amine geben viele Reihen diesem Typus angehörend: dieselben entstehen, wenn bei der Bildung des primären Amins ein Bromür zur Wirkung kam, welches mehr Geschwindigkeit entwickelt, als dasjenige oder diejenigen, die bei der Bildung höher substituierter Amine Theil nehmen. Beispiele:

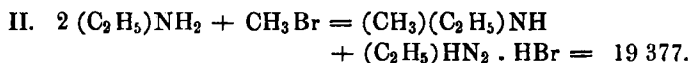
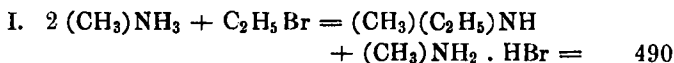


Die theoretische Begründung dieser empirisch aus den Versuchsergebnissen gefolgerten Typen der Amine geben wir etwas weiter und wollen zunächst einige Folgerungen aus den aufgestellten Sätzen ziehen: 1. über den Einfluss der Metamerie auf die Bildungsgeschwindigkeit der Amine; 2. über die Bildungsgeschwindigkeit eines und desselben gemischten Amins bei verschiedener Reihenfolge in dem Eintritt der Ketten.

Metamerie der Amine. Wenn wir, nach dem oben Gesagten, die Frage über den Einfluss der Metamerie der Amine speciell berühren, so zollen wir einen Tribut der Vergangenheit. Da die verschiedenen Typen der Amine eine vollkommen verschiedene Vertheilung der Geschwindigkeit uns zeigen, wenn also der Eintritt der Ketten, je nach ihrer Zusammensetzung und Structur die Geschwindigkeit bald erniedrigt, bald erhöht, so können die Fragen nach dem Einfluss der Metamerie nur innerhalb eines und desselben Typus der Amine aufgestellt werden. In diesem Falle geben aber die oben aufgestellten Merkmale der Typen einen allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitsänderungen im Zusammenhange mit der Anzahl der Ketten. Amine, verschiedenen Typen angehörend, in Bezug auf den Einfluss der Metamerie prüfen zu wollen, ist unstatthaft und führt zu einander widersprechenden Schlüssen, welche in der einschlägigen Literatur auch zu finden sind.

Verschiedene Reihenfolge im Eintritt der Ketten. Bei der Bildung der gemischten Amine kann man die Ketten in verschiedener Reihenfolge einführen; es fragt sich, welchen Einfluss dieses Moment auf die Bildungsgeschwindigkeit des Amins ausübt. Sind die angewandten Bromalkyle in ihrer Wirkung auf die Amine verschieden, so bekommt man für die Bildung eines und desselben Systems stark divergirende Geschwindigkeiten.

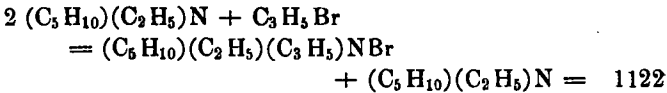
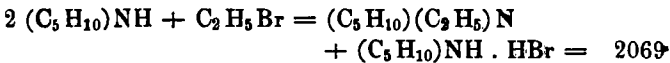
Am einfachsten gestaltet sich die Frage bei den secundären Aminen, welche nur durch zwei Reaktionsgleichungen sich bilden können. So z. B. erfolgt die Bildung des Aethylmethylamins nach folgenden Gleichungen und mit folgenden Geschwindigkeitsconstanten:



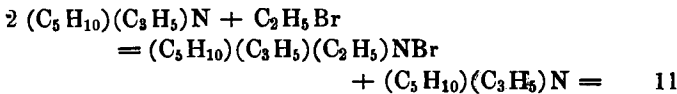
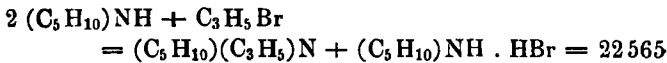
Die zweite Reaktionsgleichung zeigt einen enormen Ueberschuss an Geschwindigkeit gegen die erste Gleichung, indessen für präparative Zwecke ist die langsame Reaction vorzuziehen, da wegen vortheilhafterer Vertheilung der Basen die gewünschte Base in grösserer Menge entsteht.

Am complicirtesten finden wir die nämliche Frage bei der Bildung gemischter quaternärer Ammoniumverbindungen, die durch mehrere Reactionscyclen gebildet werden können, wobei wiederum manchmal sehr starke Verschiedenheiten in der Bildungsgeschwindigkeit zu beobachten sind. Die Bildung einer solchen quaternären Ammoniumverbindung, nämlich des Piperidinäthylallylbromürs, $(\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NBr}$, habe ich bei folgenden zwei Reactionscyclen untersucht.

Erster Cyclus:



Zweiter Cyclus.



Im zweiten Cyclus sehen wir die gewünschte Verbindung mit sehr viel grösserer Geschwindigkeit sich bilden als im ersten.

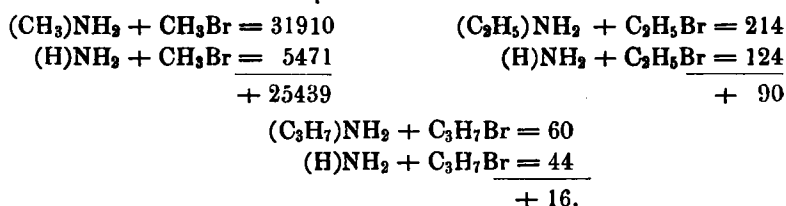
Die Frage, ob die auf verschiedenen Wegen erhaltenen gemischten Ammoniumverbindungen identisch sind oder nicht, ist mehrmals geprüft worden. Nachdem A. W. v. Hofmann die Identität der verschieden dargestellten Körper $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NJ}$ dargethan hat, ist es für die Verbindung $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NJ}$ zwischen Ladenburg und V. Meyer eine Streitfrage geworden.

In der letzten Zeit haben Le Bel einerseits, Schryver und Collie andererseits Verschiedenheiten zwischen den Chlorplatinaten einiger gemischten Ammoniumverbindungen bemerkt. Um zu prüfen, ob nicht diese Verschiedenheiten auf die mit ungleichen Geschwindigkeiten sich vollziehenden Reactionen zurückzuführen sind, obgleich dieses unwahrscheinlich ist, habe ich den Versuch mit den oben erhaltenen Piperidinverbindungen ausgeführt. Die durch die beiden Cyclen erhaltene Verbindung wurde in das Chlorplatinat $2 [(\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCl}] + \text{PtCl}_4$ übergeführt. Beide Präparate erwiesen sich in der Zusammensetzung, Krystallform und Löslichkeit in Wasser vollkommen identisch.

Wir gehen jetzt dazu über, die oben empirisch ermittelten Regelmässigkeiten, die Bildungsgeschwindigkeit der Amine betreffend, durch theoretische Betrachtungen zu bekräftigen.

Wie oben gezeigt wurde, entwickelt Ammoniak bei der Vereinigung mit den Alkylbromüren nur mittelgrosse oder sogar kleine Geschwindigkeiten im Vergleich mit den anderen Aminen, die bei derselben Reaction grössere oder kleinere Geschwindigkeiten als Ammoniak zeigen können. Folglich üben die Kohlenstoffketten beim Eintritt statt der Wasserstoffatome in das Ammoniak eine verschiedene Wirkung aus, einige Ketten können die Geschwindigkeit der Vereinigung mit den Bromüren steigern, oder dieselbe wenig verändern,

oder herabdrücken. Wenn wir die Einwirkung verschiedener Bromüre auf Ammoniak und auf die primären Amine vergleichen, so können wir den Einfluss der Substitution des Wasserstoffs des Ammoniaks durch verschiedene Ketten prüfen.



Die Substitution des ersten Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch Methyl hat eine enorme Steigerung der Geschwindigkeit = 25 439 zur Folge: die Kette $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ übt bei der nämlichen Substitution fast keine Wirkung aus. Kohlenstoffreiche oder durch gewisse Structurverhältnisse ausgezeichnete Ketten können beim Eintritt die Geschwindigkeit der Verbindung der Amine mit den Bromalkylen verzögern. Ein solches Verhalten der Ketten hat zur Folge, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Amine in der Weise sich gestalten muss, dass sie oben gefundenen empirischen Regelmässigkeiten entspricht.

1. Hat die in das Ammoniak eingeführte Kohlenstoffkette die Fähigkeit des Stickstoffatoms, sich mit den Bromüren zu vereinigen, vergrössert, so wird durch Einführung solcher Ketten die Verbindungsfähigkeit immer grösser und das Maximum der Geschwindigkeit muss auf die Bildung des tertiären Amins fallen, bei der Substitution aller drei Wasserstoffatome des Ammoniaks. Die Vergrösserung der Bildungsgeschwindigkeit mit der Anzahl der Ketten entspricht dem oben aufgestellten ersten Typus der Amine.

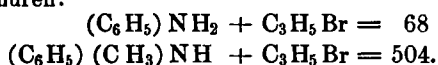
2. Ist der Einfluss der Kette auf die Vergrösserung der Geschwindigkeit gering, so ist ihre Wirkung bei der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms des Ammoniaks schon erschöpft; ein unbedeutendes Maximum wird man bei der Bildung der secundären Amine sehen. Es ist der zweite Typus der Amine.

3. Wird von der eintretenden Kette die Geschwindigkeit der Vereinigung des Stickstoffatoms mit den Bromalkylen herabgedrückt, so ist das Maximum der Geschwindigkeit bei der Bildung des primären Amins und das Minimum bei der Bildung der Alkylammoniumverbindung zu suchen. Das sind die Merkmale des dritten Typus der Amine. Bei den diesem Typus angehörenden Aminen werden wir selten alle die Formen der Amine entwickelt finden. Je stärker die Kette die Bildungsgeschwindigkeit der Amine verringert, desto eher tritt ein Verschwinden der complexeren Formen der Amine ein; zunächst verschwinden die Ammoniumverbindungen, sodann die tertiären,

endlich die secundären Amine. Etwas länger bleibt die Fähigkeit schwacher Basen, sich mit den Säuren zu verbinden und nur in dieser Form die Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs zu geben; es kann aber auch diese Eigenschaft abgehen und es giebt Amine, die mit so stark deprimirend wirkenden Ketten versehen sind, dass sie sogar Salze zu bilden nicht im Stande sind. Anilin ist eine schwache Base, Diphenylamin giebt nur wenige Salze, Triphenylamin ist mit den Säuren nicht verbunden und Tetraphenylammoniumverbindungen existiren nicht.

Solche die Bildungsgeschwindigkeit der Amine stark deprimirende Ketten sind, betreffs ihrer Wirkung, den sauerstoffhaltigen Ketten, wie sie uns z. B. die Säureamide zeigen, zu vergleichen. Acetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, ist kaum im Stande, Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs zu geben.

Den schwach basischen Aminen oder Säureamiden kann die Fähigkeit, Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs einzugehen, wiedergegeben werden durch Einführung der geschwindigkeitserregenden Ketten, wie z. B. Methyl u. dergl. m. Die Einführung des Methyls in Anilin verzehnfacht die Geschwindigkeit der Vereinigung desselben mit den Bromüren:



Bei dem weiteren Eintritt des Methyls in Anilin finden wir wieder die Ammoniumverbindungen, wie z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5) (\text{CH}_3)_3 \text{NBr}$, vor. Durch Einführung des Piperidinrestes in das Acetamid bekommt man Acetylpiperidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$, welches verhältnissmässig stabile Salze giebt. Wir bemerken hierzu, dass Piperidin, wie wir im zweiten Theile dieser Arbeit sehen werden (s. übrigens S. 1404), eine der stärksten Basen ist. Im hiesigen Laboratorium werden Amide, wie z. B. Dimethylacetamid, auf ihre Fähigkeit, Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffes zu geben, studirt.

Hiermit ist nochmals betont, dass die Fähigkeit des Stickstoffatoms, in Verbindungen des fünfatomigen Typus einzugehen, im engsten Zusammenhange steht mit der Natur der mit dem Stickstoffatom verbundenen Elemente oder Ketten. Dieser Satz wird bei der Betrachtung der Metamorphosen der Stickstoffverbindungen, wo man einen Uebergang des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfatomigen annimmt, öfters beeinträchtigt, da die Möglichkeit eines solchen Uebergangs nicht immer als evident angesehen werden kann, event. erst nachgewiesen werden muss.

Der Chemiker hat es in der Gewalt, durch zielbewusst gewählte Ketten, die er mit dem Stickstoffatom zusammenkettet, die Fähigkeit dieses Atoms, fünfatomige Verbindungen zu geben, zu vernichten und die schlummernde aber potentiell vorhandene Fähigkeit wieder aus

Leben zu rufen. Bei dem Stickstoff, so auch bei den anderen mehratomigen Elementen, ist es unschwer, die Frage nach der actuellen Werthigkeit zu lösen, jedoch schwierig, die Anzahl der potentiell vorhandenen Werthigkeitseinheiten, die maximale Werthigkeit zu erkennen. Da die letztere von der Natur der auf einander reagirenden Elemente abhängt, so giebt die vorliegende Untersuchung die Andeutung der Möglichkeit, sich der Lösung dieser Frage zu nähern. Die Lösung besteht in dem Auffinden für die mehratomigen Elemente solcher Verbindungen, wie es die Methyllumoniumverbindungen für Stickstoff sind, in welchen die im Elemente potentiell vorhandene Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, ihren vollsten Ausdruck gefunden hat.

Petersburg, im Mai 1895.

285. P. Jannasch und H. Kammerer: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoff-superoxyd.

[XII. Mittheilung].

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die Trennung des Mangans von Silber und des Wismuths von Kobalt.

1. Trennung von Mangan und Silber.

Hinsichtlich der Einzelheiten in der Ausführung der nachfolgenden Analysen verweisen wir hier besonders auf die diesbezüglichen Mittheilungen IX—XI¹⁾, welche alles Erforderliche inclusive der Literatur-nachweise enthalten.

Zur Trennung von Mangan und Silber gaben wir 0.7—0.8 g Silbernitrat und die gleiche Menge Manganammonsulfat in ein Bechergläschen zusammen mit 10 ccm conc. Salpetersäure und ebenso viel Wasser. Die erhaltene Lösung giesst man sodann in ein Gemisch von 20 ccm Wasser, 50 Wasserstoffsuperoxyd + 40 conc. Ammoniak und erwärmt das Ganze bedeckt auf dem Wasserbade 10—12 Minuten lang, worauf der sich rasch absetzende Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat filtrirt wird. Man wäscht den Niederschlag zuvörderst mit einem Gemisch von 8 Volumentheilen Wasser, 17 Wasserstoffsuperoxyd + 17 starkem Ammoniak und am Ende mit heissem Wasser sorgfältigst aus, verascht und glüht schliesslich vor dem Gelase bis zum constanten Gewicht. Das alles Silber enthaltende Filtrat erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des

¹⁾ Diese Berichte 27, 420; 28, 994 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 302.