

wahrscheinlich, dass auch die anderen Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba) unmittelbar auf Methylalkohol einwirken und das entsprechende Alkoholat bilden.

Unter anderem untersuchte ich auch die Einwirkung von Brom auf das krystallalkoholfreie Methylat. Zu überschüssigem Brom fügte ich das Methylat in kleinen Antheilen hinzu; die Reaction vollzieht sich unter Wärmeentwicklung. Das überschüssige Brom wurde durch einen Luftstrom vertrieben, und das zurückbleibende gelbe Pulver mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes an der Luft bleibt eine ölige, farblose Flüssigkeit zurück, welche nach Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und anderen Eigenschaften als Bromoform erkannt wurde¹⁾.

Der feste Rückstand war Magnesiumbromid, ausserdem hatten sich noch Bromwasserstoff und unterbromige Säure gebildet, welche sich aber in Brom und Wasser umsetzen.

Die Reaction lässt sich somit durch folgende Gleichung interpretiren:



Ausser dieser spielen sich wahrscheinlich auch Nebenreactionen ab, wobei niedriger bromirte Methane entstehen.

146. S. Gabriel und G. Eschenbach: Ueber Dibromdiäthylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. April.)

Dass sich in phenoxylierten primären Aminen durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die Phenoxygruppe abspalten und durch Halogen ersetzen lässt, ist zu wiederholten Malen gezeigt worden: so wurden aus dem δ -Phenoxybutylamin das δ -Chlorbutylamin²⁾, aus dem ε -Phenoxy- resp. ε -Kresoxy-Amylamin das ε -Chlor-³⁾ resp. ε -Brom-Amylamin⁴⁾ erhalten und bei der Spaltung des Phenoxypropylphtalimids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{.N:C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ mit Salzsäure statt des erwarteten Phenoxypropylamins γ -Chlorpropylamin⁵⁾ gewonnen.

¹⁾ Da das käufliche Brom häufig bromoformhaltig ist, so untersuchte ich das angewandte Brom auf einen etwaigen Bromoformgehalt; es enthielt aber keines.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 3232.

³⁾ Ders., diese Berichte 25, 421.

⁴⁾ P. Blank, diese Berichte 25, 3047.

⁵⁾ J. Lohmann, diese Berichte 24, 2636.

Wir haben nunmehr geprüft, ob sich die Reaction auf secundäre Amine der Fettreihe, welche in jedem der beiden Alkyle ein Phenoxyl enthalten, übertragen, also zur Gewinnung dihalogenisirter secundärer Amine verwenden lässt.

Zu unseren Versuchen diente Imidodiäthylenphenyläther,



welcher nach der Vorschrift von Weddige¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylenphenyläther, $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$ gewonnen wird.

Die Ausbeuten an diesen Verbindungen sind nur gering: Wir erhielten, als wir in ein siedendes Gemisch von 200 g Aethylenbromid und 300 ccm Alkohol eine Lösung von 23 g Natrium in 300 ccm Alkohol und 94 g Phenol eintropfen liessen und alsdann die Mischung 3 Stunden lang kochten, im Durchschnitt nur 30 g Bromäthylenphenyläther. Die Ausbeuten waren nicht besser, als statt des Natriums die entsprechende Menge Natriumhydrat angewandt wurde.

14 g Bromäthylenphenyläther wurden nun mit 80 ccm alkoholischem Ammoniak 3 Stunden lang auf 100—120° erhitzt; aus dem nach dem Verjagen des Alkohols verbliebenen Rückstande liessen sich etwa 5 g des in Alkohol und Wasser schwerlöslichen Bromhydrates der secundären Base $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$ vom Schmp. 217—219° isoliren; der in Wasser leichter lösliche Antheil (ca. 6 g) des Rückstandes enthielt neben Bromammonium nicht unbeträchtliche Mengen des Bromhydrats der entsprechenden primären Base d. i. des Phenoxäthylamins $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, welches vor einiger Zeit von Ch. Schmidt²⁾ und R. Schreiber³⁾ auf anderem Wege bereitet worden ist.

Umsetzung des Imidodiäthylenphenyläthers $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ mit Bromwasserstoff.

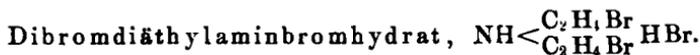
5 g Bromhydrat $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$ wurden mit 20 ccm rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt; aber selbst nach 20-stündigem Erhitzen schien der schwach röthliche Krystallbrei völlig unverändert geblieben. Als jedoch die Temperatur 6 Stunden lang auf 150° gesteigert worden war, hatte sich eine klare rothbraune Lösung gebildet. Sie wurde auf dem Wasserbade bis zur möglichst völligen Verjagung des Bromwasserstoffs und des abgeschiedenen Phenols erhitzt, wobei eine dunkelrothbraune Masse hinterblieb; diese löste sich in kaltem Wasser unter Zurücklassung einer geringen Menge kohligter Substanz auf; man filtrirte die etwas röthliche Lösung, entfärbte sie durch Schütteln mit einer kleinen Menge Thierkohle und dampfte sie auf dem Wasserbade

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 24, 242.

²⁾ Diese Berichte 22, 3256.

³⁾ Diese Berichte 24, 189.

ein, wobei sie eine bräunliche Krystallmasse (ca. 4.5 g) hinterliess. Die Krystalle lösten sich leicht in heissem Alkohol: fügte man nun Aether zur warmen Lösung bis Trübung eintrat, so gestand die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei farbloser Krystallschuppen (2 g). Sie lösten sich sehr leicht in Wasser, leicht in warmem Alkohol, schmolzen bei 199—200° und bestanden, den Analysen zufolge, aus dem erwarteten



Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{N}$.

Procente: C 15.4, H 3.2, N 4.5, Br 76.9.

Gef. » » 15.9, » 3.4, » 4.6, » 77.1, 77.6.

Aus dem Bromhydrat wurden folgende Salze dargestellt:

Das Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, scheidet sich in rhombischen Krystallen vom Schmp. 128° ab, wenn man eine Lösung von 0.3 g Bromhydrat in 20 ccm heissen Wassers mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n Natriumpikratlösung versetzt und erkalten lässt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2\text{O}_7$.

Procente: Br 34.8.

Gef. » » 35.0.

Das Jodwismuthsalz, $3 \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{NHJ} \cdot 2 \text{BiJ}_3$, fällt in kurzen rubinrothen, etwas abgeflachten Nadeln vom Schmp. 164° bis 165° aus, wenn eine warme Lösung des Bromhydrates in 15-procentiger Salzsäure nach Zusatz von Jodwismuthkalium erkalte.

Analyse: Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Br}_6\text{J}_9\text{Bi}_2$.

Procente: C 6.4, H 1.3, Bi 18.4.

Gef. » » 6.7, » 1.7, » 19.5.

Um das Chloroplatinat, $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ zu erhalten, wurden 0.45 g Bromhydrat mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ n Silbernitrat übergossen, der noch in Lösung gebliebene Antheil des Silbers durch einige Tropfen Salzsäure niedergeschlagen, die abfiltrirte Lösung stark eingengt und noch warm mit 0.3 g festem Platinchlorid versetzt, worauf sich beim Erkalten das Platinsalz in langen, orangerothen Nadeln ausschied. Sie sintern bei 209° und schmelzen unter Schäumen bei 222°:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{N}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 22.3.

Gef. » » 22.3.

Wird eine Lösung von 2 g Bromhydrat in 5 ccm Wasser mit 10 ccm Normal-Kali versetzt, so scheidet sich die bromirte Base als Oel ab, welches aber beim Stehen oder Schütteln nach einiger Zeit verschwindet und einer amorphen, weissen, halogenhaltigen Fällung

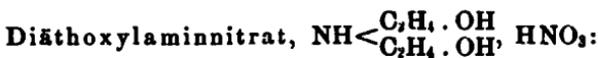
Platz macht; zur Untersuchung reichte die verfügbare Menge derselben nicht aus.

Tröpfelt man in die Lösung des Bromhydrates 33-procentige Kalilauge, so entsteht ebenfalls eine beim Schütteln wieder verschwindende, ölige Fällung; durch Zusatz von mehr Kali erscheint sie wieder; hat die Lösung jedoch einige Zeit (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde) gestanden, so ruft erneuter Zusatz von Kali nicht mehr eine Oelabscheidung hervor. Wird die Flüssigkeit jetzt destillirt, so erhält man ein alkalisches bromhaltiges Destillat, in welchem offenbar unverändertes Dibromdiäthylamin enthalten ist; denn als man das Destillat mit Bromwasserstoff neutralisirte, dann eindampfte und die dabei hinterbliebene Krystallkruste mit Natriumpikratlösung versetzte, fiel ein Pikrat aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt des Dibromdiäthylaminpikrats (127° statt 128° ; s. oben) zeigte.

Auch als nach mehrtägigem Stehen einer mit Kali versetzten Lösung des Bromhydrats der dibromirten secundären Base die Lösung destillirt wurde, war im Destillat noch deutlich Halogen nachzuweisen: es ist also viel fester, als im Bromäthylamin gebunden, welches unter gleichen Bedingungen bekanntlich leicht in Vinylamin übergeht.

Auf folgendem Wege gelingt es jedoch, der secundären Base das Halogen völlig zu entziehen:

Man versetzt eine Lösung von 1.8 g Dibromdiäthylaminbromhydrat mit 180 ccm $\frac{1}{10}$ n Silbernitrat und erhitzt die Mischung, ohne vom Bromsilber abzufiltriren 6–7 Stunden lang im Kolben auf dem Wasserbade, wobei immer neue Mengen von Bromsilber ausfallen; alsdann filtrirt man und dampft das noch immer schwach bromhaltige Filtrat auf dem Wasserbade völlig ein, wobei sich noch etwas Bromsilber abscheidet. Der syrupöse Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff entsilbert, filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft; der dickflüssige Rückstand (ca. 1 g) erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure zu einer faserigen hygroscopischen Krystallmasse, welche aus ihrer Lösung in etwa 1 ccm absolutem warmen Alkohol in farblosen, spitzen Rhomben anschießt. Die Krystalle werden abgesogen, mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet; sie lösen sich äusserst leicht in Wasser und warmem Alkohol, nicht in Aether, zerfliessen nicht an der Luft und schmolzen bei 69° . Das Salz erwies sich als

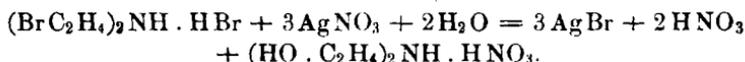


Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$.

Procente: C 28.6, H 7.1, N 16.7.

Gef. " " 28.7, " 7.6, " 15.8.

Die Entstehung des Salzes aus dem Bromhydrat der bromirten Base wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Zur weiteren Kennzeichnung wurden noch folgende Salze aus dem Nitrat dargestellt.

Diäthoxylaminchloraurat, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$.

Man löst 0.35 g Nitrat und 0.7 g Goldchlorid in 3 ccm lauwarmer rauchender Salzsäure, worauf sich beim Stehen feine goldgelbe Nadeln abscheiden, deren Menge noch erheblich zunimmt, wenn man das Ganze im Vacuum über Kalk verdunsten lässt; die Krystalle werden auf Thon von der Mutterlauge befreit, nochmals aus einigen Tropfen rauchender Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum über Kalk getrocknet. Sie schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 119—120°:

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{AuCl}_4$.

Procente: Au 44.1.

Gef. " " 44.0.

Diäthoxylaminchloroplatinat, $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$,

fällt in orangeroten, beiderseitig zugespitzten Nadeln aus, wenn man 0.35 g Diäthoxylaminnitrat in 1.5 ccm 10-proc. warmer Salzsäure mit 3 ccm 20-procentiger alkoholischer Platinchloridlösung und 10 ccm absolutem Alkohol versetzt; die Krystalle schmelzen bei 160—161° unter Aufschäumen. Im Vacuum getrocknet ergaben sie bei der

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 31.3.

Gef. " " 31.1.

Der Entdecker des Diäthoxylamins, A. Wurtz¹⁾, der die Base aus Ammoniak und Aethylenchlorhydrin resp. Aethylenoxyd gewann, hat sie lediglich als Platinsalz charakterisirt, das er als rhombische Prismen beschreibt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 121, 227.