

Neben diesen bildet sich, wie oben erwähnt, noch eine zweibasische ungesättigte Säure vom Schmelzpunkt 153°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$.

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.04, 53.35, » 6.50, 6.34.

Wir haben auch die Salze dieser Säure untersucht. Ueber ihre Constitution jedoch können wir noch nichts angeben.

Basel, August 1897. Universitätslaboratorium.

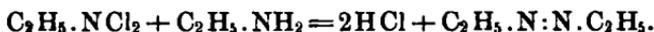
379. Ed. Lippmann und Carl Regensdorfer: Ueber Einwirkung von Dichloräthylamin auf Aethylamin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Dichloräthylamin, dieses interessante Derivat des Aethylamins, wurde bekanntlich von Wurtz entdeckt und durch Einwirkung von Chlor auf Aethylamin erhalten. Später zeigte Tscherniak¹⁾, dass die Chloratome an Stickstoff gebunden sind, indem er mittels Reaction auf Zinkäthyl Triäthylamin erhielt. Auch verbesserte er die Darstellung des Chlorids, indem er statt Chlor Chlorkalk verwendete. Kekulé²⁾ betrachtet diese Verbindung als substituirtes Chlorstickstoff, mit welcher Annahme die von Seliwanoff³⁾ gefundene Zersetzung derselben durch Wasser in unterchlorige Säure und Aethylamin in bester Uebereinstimmung sich befindet. Nach der Untersuchung von Heumann und Pierson⁴⁾ wirkt das Chlorid substituierend ein als Chlorüberträger auf Anilin und Toluidin, sodass unter Rückbildung von Aethylamin gechlorte Derivate dieser Basen gebildet werden.

Meyer und Ambühl⁵⁾ sowie Constam⁶⁾ hofften aus Aethylamin und Dichloräthylamin Azokörper zu erhalten.



Diese Hoffnung ging aber nicht in Erfüllung.

Zur Darstellung des Chlorids bedienen wir uns der oben erwähnten vortrefflichen Methode von Tscherniak, welche gestattet, dasselbe rein in beliebiger Menge darzustellen. Das Präparat stellt ein gelbes, scharf riechendes Oel dar, welches zwischen 86—90° unverändert destillirt.

¹⁾ Diese Berichte 9. ²⁾ Lehrbuch. ³⁾ Diese Berichte 16.

⁴⁾ Diese Berichte 16. ⁵⁾ Diese Berichte 8. ⁶⁾ Dissertation.

Analyse: Ber. für $C_2H_5NCl_2$.

Procente: Cl 62.28.

Gef. » » 62.17.

Das für unsere Versuche benötigte Aethylamin wurde durch Zersetzung von Aethylaminchlorhydrat mittels dreifacher Gewichtsmenge Kalk in einer eisernen Retorte bei schwacher Erwärmung hergestellt. Das so erhaltene Destillat wurde wiederholt mit Baryumoxyd destillirt, bis es den Sdp. 20° zeigte. Bei der Reaction von Dichloräthylamin auf Aethylamin verfahren wir auf folgende Weise: 22 g Chlorid werden aus einem Scheidetrichter zu 40 g Aethylamin (in Ueberschuss), welches sich in einem mit Eis und Kochsalz gut gekühlten Kolben befindet, langsam zutropfen gelassen, wobei heftige Reaction eintritt. Wird nicht gut gekühlt oder erfolgt der Zutritt des Chlorids zu rasch, so kann ein Theil des Kolbeninhalts explosionsweise herausgeschleudert werden. Nach 3 Stunden ist gewöhnlich alles Chlorid eingetragen; es wird dann der Kolben mit einem ebenfalls mit einer Kältemischung gefüllten Schlangenkühler verbunden, um sich 24 Stunden überlassen zu bleiben. Nach dieser Zeit findet sich der Boden des Kolbens mit einer reichlichen Ausscheidung von Aethylaminchlorhydrat bedeckt, die von einer leicht beweglichen, flüchtigen Flüssigkeit benetzt wird. Dieselbe wird abgegossen, der Krystallbrei so lange mit absolutem Aether extrahirt, bis das ätherische Extract Silberlösung nicht mehr fällt. Das letztere wird mit Vorsicht so lange am Wasserbade destillirt, als noch Aether und Aethylamin übergehen. Dass das Aethylamin vom Aether mit Salzsäure leicht getrennt werden kann, ist einleuchtend. Der Kolbenrückstand wird im Vacuum bei 10 mm Druck fractionirt und nach oftmaliger Wiederholung dieser Operation eine zwischen $35-39^\circ$ siedende Flüssigkeit gewonnen. Die so erhaltene wasserhelle Flüssigkeit zeigt einen campherähnlichen Geruch, ist mit Wasser mischbar und reagirt stark alkalisch, bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillirbar. Die Base war, wie wir uns bald überzeugten, noch durch einen chlorhaltigen Körper, wahrscheinlich unverändertes Dichloräthylamin, verunreinigt. Dasselbe lässt sich, selbst wenn nur Spuren vorhanden, qualitativ leicht nachweisen, wenn man den mit der Substanz benetzten Glasstab in Wasser taucht, dann verdünnte Jodkaliumlösung und einige Tropfen verdünnter Salzsäure zufügt, wo dann sich sofort oder nach einiger Zeit Jod ausscheidet, das mit Schwefelkohlenstoff die bekannte Färbung giebt. Eine Chlorbestimmung nach Carius lehrte, dass der Chlorgehalt der Substanz 3.4—3.59 pCt. beträgt, was einem Procentgehalt an Chlorid von 5.8 pCt. entspricht. Die Elementaranalyse ergab, da die Anwesenheit des Chlorids den Kohlenstoffgehalt drückt, zu niedrige Zahlen. In Procenten C 60.19, H 12.7. Damit nun das noch unveränderte Chlorid zur Reaction gebracht wird, wurde der Kolbeninhalt nach vollendeter Reaction zunächst im Wasser-

bade, dann nach der Ueberfüllung im Einschmelzrohre unter Druck bis 100° erhitzt. Nach vollendeter Digestion konnte leicht der unveränderte Halogengehalt der Lösung constatirt werden. Ebensowenig führten Erhitzen mit Kalilauge und alkoholischem Natriumäthylat im Bombenrohre zum Ziele. Im letzteren Falle entstand nach Victor Meyer Acetonitril, indem 2 Moleküle Salzsäure abgespalten wurden.

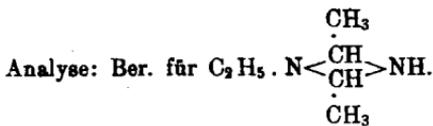
Die Trennung dieses letzteren Productes von unserer Base durch fractionirte Destillation im Vacuum war voraussichtlich undurchführbar¹⁾. Die Bildung von Salzen konnte zur Trennung von dieser Verunreinigung auch nicht verwerthet werden, da diese ersteren durch Hydrolyse wie wir gleich sehen werden, der Spaltung unterliegen. Da nach Heumann und Pierson das Chlorid mit Anilin oder besser mit Anilinchlorhydrat erhitzt Dichloranilin und Aethylamin liefert, so versuchten wir leider vergeblich die Entchlorung des Products durch Erhitzen mit gewogenen Mengen salzsauren Anilins zu bewerkstelligen. Ein aliquoter Theil unseres Materials verharzte bei 100° , ein grösserer bei 150° im Einschmelzrohre, und als wir den Röhreninhalt im Vacuum fractionirten, konnte der Chlorgehalt des bei $30-35^{\circ}$ destillirenden Antheils leicht erkannt werden. Baeyer²⁾ hat bereits vor geraumer Zeit bewiesen, dass durch Schwefelwasserstoff das Dichloräthylamin in Aethylaminchlorhydrat übergeführt wird. Als wir unser Gemenge dieser Einwirkung unterwarfen, konnte die Bildung einer eigenthümlich riechenden, wie es scheint schwefelhaltigen Substanz beobachtet werden.

Die Methode, welche hier zum Ziele führte, war die Behandlung des noch chloridhaltigen Gemenges mit Aluminiumamalgam nach H. Wislicenus, wobei das Chlorid ebenfalls in Aethylaminchlorhydrat umgewandelt wird.

Das nach obigen Angaben frisch bereitete Amalgam wurde langsam in die ätherische Lösung unserer Base eingetragen. Nach einiger Zeit wurden einige Tropfen Wasser zugefügt, dann wieder Amalgam und so fort. Wir tauchten den Kolben in Eiswasser, verbanden denselben mit einem Kühler und liessen unter öfterem Schütteln 20 Stunden stehen. Der filtrirte Aether wurde mit Chlorcalcium einige Tage stehen gelassen, dann am Wasserbade destillirt, {der Rückstand im Vacuum fractionirt. Der bei 30° siedende Antheil enthielt noch Spuren Chlorid; er wurde von der zwischen ca. $35-37^{\circ}$ übergehenden Fraction getrennt. Letztere erwies sich als chlorfrei. 0.2502 g gaben nach Carius mit Salpetersäure und Silbernitrat behandelt nur unwägbare Spuren einer Trübung.

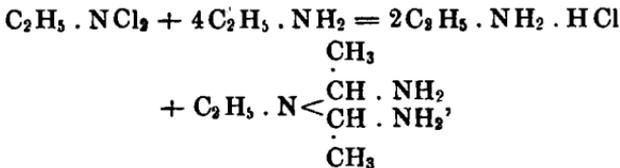
¹⁾ Wegen Coincidenz der Siedepunkte.

²⁾ Ann. d. Chem. 117.

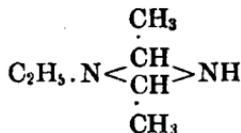


Procente: C 63.14, H 12.28, N 24.56.
 Gef. » » 63.04, » 12.69, » 24.26.

Zunächst bildet sich wahrscheinlich vorübergehend ein intermediäres Product:



welches unter Verlust von Ammoniak in Aethyldiäthylidendiamin von der Formel



übergeht.

42 g Chlorid gaben mit 70 g Aethylamin, wie oben erwähnt, behandelt 60 g salzsaures Aethylamin, also die berechnete Menge.

Die Base zeigt, wie bereits erwähnt worden, alkalische Reaction, riecht ähnlich dem Campher, reducirt in der Wärme ammoniakalische Silbernitratlösung zum schönen Silberspiegel, ebenso Sublimatlösung zu metallischem Quecksilber und Kaliumbichromat zu Chromoxyd. Wasser allein scheint nicht zu zersetzen, wohl aber findet bei Gegenwart von Säure eine hydrolytische Spaltung ¹⁾ statt, und zwar scheinen sich Salzsäure und Oxalsäure verschieden von Schwefelsäure etc. zu verhalten. Bei Gegenwart der ersteren Säuren findet stets reichliche Bildung von Aldehyd statt, der durch Destillation getrennt, leicht durch seinen charakteristischen Geruch, wie durch sein Reductionsvermögen gegen salpetersaures Silber nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand bei der Destillation enthielt Ammoniak, welches als Ammoniumplatinchlorid und Sulfat nachgewiesen wurde, ferner wahrscheinlich Aethylaminchlorhydrat, und, wenn als Säure Salzsäure oder Oxalsäure verwendet wurden, eine die Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirende Base, welche bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht aufgefunden werden konnte. Das Aethyldiäthylidendiamin reducirt nicht Kupferlösung.

¹⁾ Diese leichte Spaltbarkeit durch Säuren zeigen auch andere Aethyliden im Molekül enthaltende Basen z. B. Aethylidenharnstoff. •

