

Kaliumwismuthjodid ruft einen orangerothern, krystallinischen Niederschlag hervor. Die Grenze der Fällung dürfte etwa bei 1:10000 liegen.

Pikrinsäure fällt aus einer 20-procentigen Lösung die Base nicht mehr aus.

Das *Pikrat* kommt aus der concentrirten wässrigen Lösung in Gestalt feiner verfilzter Nadeln, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind. Schmp. 94—95°.



Das *Hydrochlorat*,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ , erhält man beim Eindampfen der Base mit Salzsäure als weisse, sehr hygroskopische Krystallmasse.

Das *Chloraurat*<sup>1)</sup> des Diäthanolmethylamins krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger Lösung in Gestalt von schief abgeschnittenen, sehr leicht löslichen Prismen, welche bei 101—102° schmelzen.



Das *Chlorplatinat*<sup>2)</sup> stellt rhomboëdrische Prismen dar, welche bei 145° sintern und sich zwischen 148—150° zersetzen. Es ist in Wasser spielend leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich.



### 179. Ludwig Knorr und Werner Schmidt: Ueber Alkoholbasen aus Aethylamin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingeg. am 20. April; mitgeth. i. d. Sitzung vom 25. April durch Hrn. O. Piloty.)

Aethylenoxyd und Aethylamin wirken in concentrirter wässriger Lösung sehr heftig auf einander ein.

Man muss deshalb die Reaction durch kräftiges Abkühlen mässigen, wenn nicht bedeutende Verluste an Aethylenoxyd eintreten sollen. Es entstehen dabei Gemenge von *Aethanoläthylamin* und *Diäthanoläthylamin*, die sich leicht durch *fractionirte Destillation* isoliren lassen. Wird Aethylamin im Ueberschusse verwendet, so bildet sich viel Aethanoläthylamin neben wenig Diäthanoläthylamin. Arbeitet man mit überschüssigem Aethylenoxyd, so entsteht hauptsächlich Di-

<sup>1)</sup> Vergl. L. Knorr, diese Berichte 22, 2080.

<sup>2)</sup> Vergl. Morley, diese Berichte 13, 223 und Knorr, diese Berichte 22, 2089.

äthanoläthylamin. Bei Verwendung äquimolekularer Mengen der beiden Componenten erhält man Aethanoläthylamin und Diäthanoläthylamin ungefähr in gleichen Mengen.

So z. B. konnten wir aus 44 g Aethylenoxyd und 200 g einer 23-procentigen Aethylaminlösung, welche wir unter starker Abkühlung reagiren liessen, durch 4—5-malige fractionirte Destillation 28 g reines Aethanoläthylamin vom Sdp. 167—169° und 30 g reines Diäthanoläthylamin vom Sdp. 251—252° gewinnen.

Ein 2. Versuch, bei dem 110 g Aethylenoxyd und 112 g Aethylamin in 23-procentiger Lösung zur Verwendung kamen, ergab 61 g Aethanoläthylamin und 83 g Diäthanoläthylamin.

Bei einem 3. Versuch, bei welchem 22.5 g Aethylamin in 100 g Wasser mit 44 g Aethylenoxyd umgesetzt wurden, konnten 50 g Diäthanoläthylamin und nur 6 g Aethanoläthylamin isolirt werden.

### Aethanoläthylamin, $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Das Aethanoläthylamin ist ein farbloses, stark basisches Oel von schwachem Geruch. Es siedet bei 167—169° (F. g. i. D.) und 751 mm Druck. Seine Dämpfe rauchen stark an der Luft. Die Base nimmt aus der Luft Wasser und Kohlensäure auf.

0.1538 g Substanz nahmen nach 1 Stunde um 0.0062 g, nach dreistündigem Stehen um 0.0095 g, nach 2 Tagen um 0.0521 g an Gewicht zu.

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Base leicht löslich. Mit Wasserdämpfen geht sie sehr langsam über. Kupfer, Messing etc., Kork und die Epidermis wurden von ihr ziemlich stark angegriffen.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$ . Ber. C 53.93, H 12.36, N 15.73.

Gef. » 54.20, » 12.39, » 15.94.

Spec. Gewicht  $d_4^{20}$  . . . . . 0.9140

Brechungsindex  $n_D^{20}$  . . . . . 1.4440

Molekularrefraction: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$ : 25.735. Gef. 25.66.

Das Aethanoläthylamin liefert mit einigen Alkaloïdreagentien charakteristische Niederschläge.

Quecksilberchlorid fällt einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher im Ueberschuss der Base und des Quecksilberchlorids löslich ist. Die Reaction lässt sich noch bei der Verdünnung 1:400 wahrnehmen.

Phosphormolybdänsäure giebt eine gelbe, krystallinische Fällung, wahrnehmbar bis zur Verdünnung 1:100.

Kaliumcadmiumjodid fällt einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss löslich ist. Bei vorsichtigem Zusatz des Reagenses ist die Fällung in der Verdünnung 1:2000 noch zu erkennen.

Kaliumquecksilberjodid, Jod in Jodkalium und Nessler's Reagens geben keine Fällung.

Tanninlösung bewirkt in concentrirter Lösung eine im Ueberschuss lösliche Trübung, in 1-procentiger Lösung keine Fällung.

Kaliumwismuthjodid fällt einen orangerothern, krystallinischen Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1 : 1000 wahrnehmbar ist. Fügt man das Reagens zur salpetersauren Lösung der Base, so fallen dunkelrubinrothe, glänzende Prismen vom Schmp.  $170^{\circ}$  aus.

Pikrinsäure erzeugt in 20-procentiger Lösung bereits keine Fällung mehr. Aus sehr concentrirter Lösung fällt das

*Pikrat*,  $C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ , in Form hellgelber, monokliner Prismen aus. Schmp.  $125-127^{\circ}$ .

$C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 17.61. Gef. 17.64.

Das *Hydrochlorat*,  $C_4H_{11}NO_4 \cdot HCl$ , fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aethanoläthylamins in Form farbloser, glänzender Nadeln aus, welche an der Luft sofort zerfließen und deshalb nicht analysirt wurden.

Das *Chloraurat*,  $(C_4H_{11}NO \cdot HCl) \cdot AuCl_3$ , krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in prächtigen, hellgelben Nadeln, welche bei  $127^{\circ}$  schmelzen.

$C_4H_{11}NO \cdot HAuCl_4$ . Ber. Au 45.96. Gef. Au 46.04.

*Chloroplatinat*,  $(C_4H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Versetzt man die wässrige Lösung des Hydrochlorats der Base mit Platinchlorid, so gelingt es selbst nach starkem Einengen der Lösung nicht, das Doppelsalz zu isoliren. Dasselbe fällt erst nach Zusatz von absolutem Alkohol und Abkühlung in Kältemischung aus. Zunächst stellt es eine amorphe Masse dar; dieselbe verwandelt sich unter Alkohol in kleine, dunkelorange gelbe, sehr flächenreiche Krystalle. Das Salz ist äusserst hygroskopisch. Der Schmelzpunkt liegt bei ca.  $146^{\circ}$ .

$(C_4H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Ber. Pt 33.14. Gef. Pt 32.75, 32.95.

**Diäthanoläthylamin**,  $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

Das Diäthanoläthylamin ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von öligem Consistenz und schwach ammoniakalischem Geruch. Es siedet bei  $251-252^{\circ}$  (F. g. i. D.) und 750 mm Druck. Die Dämpfe rauchen stark an der Luft; die Base ist sehr hygroskopisch und nimmt auch Kohlensäure aus der Luft begierig auf.

0.2938 g Substanz zeigten nach einstündigem Stehen an der Luft 0.0180 g, nach 2 Stunden 0.0261, nach 48 Stunden 0.150 g Gewichtszunahme.

In Wasser und Alkohol ist das Diäthanoläthylamin leicht, in Aether schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Es besitzt stark basische Eigenschaften und greift die Epidermis und einige Metalle, z. B. Messing, stark an. Auf Kork wirkt es dagegen wenig ein.

Volumgewicht  $d_4^{20}$  . . . . . 1.0135.

Brechungsindex  $n_D^{20}$  . . . . . 1.4663.

Molekularrefraction: Ber. für  $C_6H_{15}NO_2$  36.81. Gef. 36.37.

$C_6H_{15}NO_2$ . Ber. C 54.13, H 11.28, N 10.52.

Gef. » 54.15, » 11.49, » 10.20.

Das Diäthanoläthylamin giebt mit einigen Alkaloidreagentien ähnlich wie das Aethanoläthylamin charakteristische Fällungen.

Quecksilberchlorid giebt eine weisse Fällung, welche in der Wärme rothbraun wird und sich im Ueberschuss leicht löst. Die Reaction kann noch bei der Verdünnung 1:200 beobachtet werden.

Phosphormolybdänsäure fällt einen gelblichen, krystalinischen Niederschlag. Die Fällung ist wahrnehmbar bis zur Verdünnung 1:500.

Kaliumcadmiumjodid erzeugt in verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss leicht löst. Bei der Verdünnung 1:50 tritt noch deutliche Trübung ein.

Kaliumquecksilberjodid, Jod in Jodkalium und Nessler's Reagens bewirken keine Fällung.

Tanninlösung liefert einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss leicht löslich ist und noch in der Verdünnung 1:300 ausfällt.

Kaliumwismuthjodid giebt einen orangerothern Niederschlag, der in der Verdünnung 1:1000 noch wahrnehmbar ist. Wendet man die salpetersaure Lösung der Base an, so erhält man einen amorphem, ziegelrothen Niederschlag vom Schmp. 154—156°.

Pikrinsäure fällt die Base bereits in 20-procentiger Lösung nicht mehr. Das *Pikrat*,  $C_6H_{15}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , scheidet sich aus concentrirter Lösung in Form von citronengelben, büschelförmigen Nadeln ab, bei langsamer Krystallisation in kurzen, durchsichtigen Prismen oder Tafeln vom Schmp. 100—101°.

$C_6H_{15}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 15.50. Gef. N 15.64.

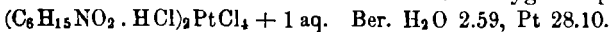
Das *Hydrochlorat*,  $C_6H_{15}NO_2 \cdot HCl$ , krystallisirt aus der bis zur Syrupdicke eingengten wässrigen Lösung nach längerem Stehen über Schwefelsäure in eisblumenartigen, farblosen Krystallblättchen, welche an der Luft sofort zerfliessen.

Das *Chloraurat*,  $(C_6H_{15}NO_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$ , krystallisirt in grossen hellorange gelben Prismen und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 81°.

$C_6H_{15}NO_2 \cdot HAuCl_4$ . Ber. Au 41.61. Gef. Au 41.70.

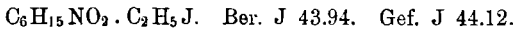
Das *Chloroplatinat*,  $(C_6H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ , krystallisirt mit 1 Molekül Wasser aus stark eingengter, wässriger Lösung in orange gelben, flachen, rhombischen Prismen; bei schneller Abkühlung aus heisser Lösung in radialfaserigen, seidenglänzenden

Nädelchen. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 49—50°, die wasserfreie bei 108—110°. Beide Salze sind sehr hygroskopisch.



Gef. » 2.44, » 28.22.

*Jodäthylat*,  $C_6H_{15}NO_2 \cdot C_2H_5J$ . Jodäthyl vereinigt sich mit Diäthanoläthylamin in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse, die nach dem Auswaschen mit Alkohol in Form blendend weisser, schuppenförmiger, glänzender Krystalle vom Schmp. 212—214° erhalten wird.



Wir beabsichtigen das Studium der Hydramine fortzusetzen.

Die folgenden Tabellen mögen schliesslich den Vergleich der aus Ammoniak, Methylamin und Aethylamin gewonnenen Alkoholbasen erleichtern.

Tabelle I.

	Aethanolamin	Aethanolmethylamin	Aethanoläthylamin
Siedepunkt	171° (F. g. i. D.) bei 757 mm	159° (F. g. i. D.) bei 747° mm	167—169° (F. g. i. D.) bei 751 mm
Mit Wasserdämpfen	schwer flüchtig	schwer flüchtig	schwer flüchtig
Volum-Gewicht bei 20°	1.0220	0.9370	0.9140
Brechungsindex $n_D^{20}$	1.4539	1.4385	1.4440
Molekularrefraction	16.17	21.03	25.663
Benzoyl-Derivat	Blättchen Schmp. ca. 76°	Sirup	Sirup
Chloroplatinat	Sechss. Blättchen Zersetzungsp. ca. 187°	Derbe Tafeln Zersetzungsp. 125—128°	Tafeln Schmp. ca. 146°
Chloraurat	Nadeln Schmp. ca. 190°	Prismen Schmp. 145—146°	Nadeln Schmp. 127°
Pikrat	Prismen Schmp. 159°	Nadeln Schmp. 148—150°	Prismen Schmp. 127°
Quecksilberchlorid fällt	Weissen N. <sup>1)</sup> W. b. z. V. <sup>2)</sup> 1 : 100	Weissen N. J. d. W. orangeroth W. b. z. V. 1 : 100	Weissen N. W. b. z. V. 1 : 400
Phosphor- molybdänsäure fällt	Gelben N.	Kanariengelben N. W. b. z. V. 1 : 100	Gelbenkrystallin. N. W. b. z. V. 1 : 200
Kaliumwismuth- jodid fällt	Orangeroth N. W. b. z. V. 1 : 1000	Orangeroth N. W. b. z. V. 1 : 20000	Rothe Prismen Schmp. 170° W. b. z. V. 1 : 1000
Kaliumcadmium- jodid fällt	Keinen N.	Keinen N.	Weissen N. W. b. z. V. 1 : 2000

<sup>1)</sup> N = Niederschlag.

<sup>2)</sup> W. b. z. V. = Wahrnehmbar bis zur Verdünnung.

Tabelle II.

	Diäthanolamin	Diäthanolmethylamin	Diäthanoläthylamin
Schmelzpunkt	28°	—	—
Siedepunkt	270° bei 748 mm 217-218° bei 150 mm	246-248° bei 747 mm	251-252° bei 750 mm
Mit Wasserdämpfen	nicht flüchtig	nicht flüchtig	nicht flüchtig
Volum-Gewicht bei 20°	1.0966	1.0377	1.0135
Brechungsindex $n_D^{20}$	1.4776	1.4678	1.4663
Molekularrefraction	27.08	31.86	36.37
Chloroplatinat	Sechss. Prismen Zersetzgp. ca. 145°	Prismen Zersetzgp. 148-150°	Nadeln Schmp. 108-110°
Chloraurat	Nadeln Schmp. ca. 122°	Nadeln Schmp. 101-102°	Prismen Schmp. ca. 81°
Pikrat	Sechss. Blättchen Schmp. 109-110°	Nadeln Schmp. 94-95°	Nadeln Schmp. 100-101°
Quecksilberchlorid fällt	Weissen N. <sup>1)</sup> i. d. W. gelb	Weissen N. i. d. W. ziegelroth W. b. z. V. <sup>2)</sup> 1:200	Weissen N. i. d. W. rothbraun W. b. z. V. 1:200
Phosphormolybdän- säure fällt	Gelben N.	Gelben N. W. b. z. V. 1:100	Gelben N. W. b. z. V. 1:500
Kaliumcadmium- jodid fällt	Keinen N.	Keinen N.	Weissen N. W. b. z. V. 1:500
Tanninlösung fällt	Keinen N.	Weissen N. W. b. z. V. 1:100	Weissen N. W. b. z. V. 1:300
Kaliumwismuth- jodid fällt	Orangerothen N. W. b. z. V. 1:400	Orangerothen N. W. b. z. V. 1:10000	Orangerothen N. Schmp. 154-156° W. b. z. V. 1:10000

1) N = Niederschlag.

2) W. b. z. V. = Wahrnehmbar bis zur Verdünnung.