

### 583. Peter Knudsen: Über elektrolytische Reduktion der Aldehyd-ammoniake in schwefelsaurer Lösung.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

#### Theoretischer Teil.

Während die Kondensationsprodukte der Aldehyde mit Ammoniak auf rein chemischem Wege, z. B. mit Zink und Salzsäure, leicht in die entsprechenden Amine überführbar sind, ist bisher die elektrolytische Reduktion derselben, offenbar wegen ihrer geringen Beständigkeit in stark saurer Lösung, nur in vereinzelten Fällen versucht worden<sup>1)</sup>.

Die vorliegende Untersuchung hat sich die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, inwieweit und unter welchen Bedingungen die Aldehyd-ammoniake, insbesondere die Ammoniak-Verbindungen des Formaldehyds und des Acetaldehyds, durch elektrische Reduktion in Amine verwandelt werden können.

Es ergab sich zunächst, daß die Reduktion nur in sauren Elektrolyten sich ausführen ließ, und zwar kamen als solche ausschließlich Lösungen in Schwefelsäure und in sauren Ammoniumsulfateu zur Verwendung. Als Kathodenmaterial erwies sich Blei am geeignetsten.

#### Hexamethylentetramin.

Die elektrolytische Reduktion des Hexamethylentetramins in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden liefert stets ein Gemisch von Mono-, Di- und Trimethylamin, wobei die Mengen der einzelnen Basen sich nach den Versuchsbedingungen richten.

Der Reduktion muß unbedingt eine möglichst vollkommene Aufspaltung des Kondensationsproduktes vorausgehen; die Verbindung ist daher weder in alkalischer, noch in neutraler, noch in Lösung schwach dissoziierter Säuren, wie z. B. Essigsäure, elektrolytisch reduzierbar.

Nach allem was bis jetzt über das Verhalten des Hexamethylentetramins bekannt ist, namentlich nach den Arbeiten von Cambier und Brochet<sup>2)</sup>, sowie Duden und Scharff<sup>3)</sup>, ist anzunehmen, daß die Substanz durch Säure in der Weise aufgespalten wird, daß zunächst unter Formaldehyd-Abspaltung Pentamethylentetramin entsteht, welches sich unter weiterer Hydrolysierung alsbald zersetzt und in Trimethylentriamin übergeht:

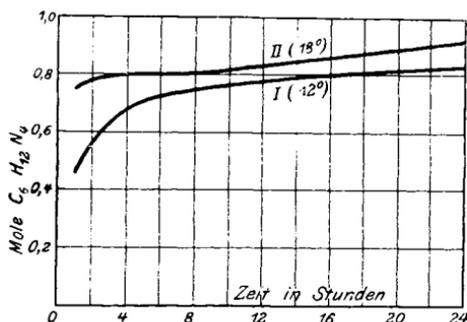


<sup>1)</sup> D. R. P. 143197, 148054, 175071; Loeb, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 428 [1898]; Brand, diese Berichte **42**, 3460 [1909].

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] **13**, 392 [1895]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **288**, 218 [1895].

Das letztere Produkt, oder die durch weiteren Zerfall daraus entstehenden Spaltungsprodukte  $\text{CH}_2 : \text{NH}$ , läßt sich in saurer Lösung leicht zu Methylaminen reduzieren.

Um ein Urteil über das Fortschreiten der Hydrolyse des Hexamethylentetramins zu gewinnen, habe ich eine gewogene Menge in Schwefelsäure gelöst und bei konstanter Temperatur von Zeit zu Zeit die vorhandene freie Säure durch Titration bestimmt. Die beigefügten Kurven zeigen, daß, während bei  $17.5-18^\circ$  die Hauptmenge der Substanz innerhalb der ersten Stunde hydrolysiert wird, bei  $11\frac{1}{2}-12^\circ$  drei Stunden hierzu erforderlich sind. In beiden Fällen ist nach 24 Stunden die Hydrolyse nicht vollkommen beendigt.



Wenn die der Reduktion vorausgehende Aufspaltung des Hexamethylentetramins im Sinne der vorhin angeführten Gleichungen verläuft, ist zu erwarten, daß nur die Spaltungsprodukte des Trimethylentriamins zu Aminen reduzierbar sind. Es kann dann nur etwa die Hälfte des Hexamethylentetramin-Moleküls in Amine verwandelbar sein, während 3 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Ammoniak übrig bleiben. Die Versuche haben diese Erwartung vollauf bestätigt. 1 Mol. Trimethylentriamin müßte bei normalem Reduktionsverlauf 3 Mol. Monomethylamin liefern können. Indessen gelingt es niemals, die Bildung der sekundären und der tertiären Base zu verhindern.

Die Endprodukte der Reduktion richten sich vielmehr im wesentlichen nach der Geschwindigkeit, mit welcher sie vollzogen werden kann. Arbeitet man mit niedrigen Stromdichten, so daß zur Reduktion von  $\frac{1}{4}$  Mol. z. B. 24 Stunden erforderlich sind, so ergeben sich annähernd gleiche Mengen von Mono-, Di- und Trimethylamin. Erhöht man die Stromdichte auf das Doppelte, so daß die Zeitdauer auf die Hälfte beschränkt wirkt, so verdoppelt sich nahezu die Ausbeute an Monomethylamin, unter entsprechender Zurückdrängung des Di- und Trimethylamins.

Außer in der Variation der Stromdichte besitzt man noch in der Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten ein Mittel, den Reduktionsverlauf zu beeinflussen. Es fanden zuerst C. F. Boehringer & Söhne<sup>1)</sup>, daß man bei der Reduktion des Hexamethylentetramins

<sup>1)</sup> D. R. P. 175071.

in salzsaurer Lösung durch Hinzufügung kleinerer oder größerer Mengen Formaldehyd es in der Hand hat, die Ausbeute hauptsächlich auf Dimethylamin oder Trimethylamin zu beschränken. In schwefelsaurer Lösung gestaltet sich die Sache nach meinen Erfahrungen weniger einfach. Hinzufügen von Formaldehyd bewirkt auch hier stets Zurückdrängung des Monomethylamins; aber, um entweder die sekundäre oder die tertiäre Base als Hauptprodukt der Reduktion zu erhalten, muß man gleichzeitig mit dem Formaldehyd-Zusatz auch die Stromdichte variieren, und zwar begünstigt die Gegenwart von Formaldehyd bei Anwendung hoher Stromdichten die Bildung von Dimethylamin, während man unter gleichen Bedingungen bei niederen Stromdichten hauptsächlich Trimethylamin erhält.

Führt man die Reduktion des Hexamethylentetramins in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von viel Ammoniumsulfat aus, so wird die Gesamtausbeute an Base etwas verkleinert; die Verluste fallen aber ausschließlich auf die sekundäre und tertiäre Base, während man annähernd ebenso viel Monomethylamin erhält, wie man bei Reduktion in rein schwefelsaurer Lösung bei gleicher Stromdichte erhalten haben würde.

Die Ursache dieser Erscheinungen liegt in der Fähigkeit des Formaldehyds, sich auch in saurer Lösung mit den Aminen, sowie den hydratisierten Aufspaltungsprodukten des Trimethylentriamins zu kondensieren, so daß aus  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ <sup>1)</sup> die Verbindungen  $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$  und  $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3$  entstehen. Es müssen sich daher je nach der Konzentration dieser Verbindungen und der Menge des vorhandenen Formaldehyds chemische Gleichgewichte einstellen, die bei geringer Formaldehyd-Konzentration zur Bildung des Monomethylamins führen, während im anderen Falle Di- oder Trimethylamin bevorzugt werden. Dementsprechend führen auch höhere Stromdichten, deren Anwendung eine kürzere Reduktionsdauer bedingt, unter normalen Verhältnissen hauptsächlich zum Monomethylamin, weil bei rasch abnehmender Formaldehyd-Konzentration auch die Menge der zum sekundären und tertiären Amin führenden Produkte schwindet; hingegen bewirken niedrige Stromdichten unter gleichen Voraussetzungen vorwiegend Bildung von Di- und Trimethylamin wegen der Erhöhung der Formaldehyd-Konzentration. Enthält der Elektrolyt im Verhältnis zur vorhandenen freien Säure viel Ammoniumsulfat, so wird die Konzentration der zum sekundären und tertiären Amin führenden Verbindungen zurückgedrängt; es wird daher die relative Ausbeute an Monomethylamin gesteigert; die absolute Ausbeute an Monomethylamin bleibt aber unverändert, weil die geringere Konzentration der Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Vergl. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique 1902, 721.

ionen eine unvollkommenere Aufspaltung des Hexamethylentetramins verursacht, und ferner die Leitfähigkeit des Bades abnimmt.

Die elektrolytische Reduktion eines Gemisches von Ammoniumsulfat und Formaldehyd führt auch ohne Zusatz von Hexamethylentetramin zu Aminen. In Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen wird das Endergebnis bei gleichbleibender Stromdichte im wesentlichen abhängig sein vom Verhältnis der Formaldehyd-Konzentration zur Konzentration des Ammoniumsalzes. Die Gesamtausbeute an Aminen bleibt aber eine beschränkte wegen der unvollkommenen Bildung und Aufspaltung der Kondensationsprodukte.

Ein Gemisch von Methylamin und Formaldehyd in molekularen Verhältnissen läßt sich in schwefelsaurer Lösung zu Dimethylamin reduzieren. Jedoch ergibt der Versuch, daß hierbei erhebliche Mengen von Trimethylamin gebildet werden.

Während der Elektrolyse wird stets ein Teil des freien Formaldehyds zu Methylalkohol reduziert, und zwar zeigte sich, daß unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen die größte Ausbeute an Methylalkohol beim Arbeiten mit höheren Stromdichten erhalten wurde.

#### Aldehyd-ammoniak.

Auch diese Verbindung ist in neutraler oder alkalischer Lösung nicht elektrolytisch reduzierbar, sondern muß erst durch Säure aufgespalten werden. Nach den Untersuchungen von Delépine<sup>1)</sup> geht Aldehydammoniak beim Entwässern über Schwefelsäure im Vakuum in Äthylidenimin über:



Da man bei der elektrolytischen Reduktion die besten Ausbeuten an Aminen nach vorhergehender Entwässerung des Aldehydammoniaks erhält, so ist als Produkt der Säurespaltung die Gruppe  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}$  anzusehen. Diese kondensiert sich in der Weise, daß neben der primären Base, die als Hauptprodukt aus der Reduktion hervorgeht, noch Diäthylamin entsteht. Triäthylamin wird nicht gebildet.

Die Stromdichte hat nur insofern einen Einfluß, als man bei kürzerer Reduktionszeit größere Gesamtausbeuten erhält.

#### Kondensationsprodukte des Benzaldehyds.

Es gelingt, in schwefelsaurer Lösung Hydrobenzamid zu Benzylamin und Benzyliden-methylamin zu Benzyl-methylamin zu reduzieren. Im ersteren Falle ist die Ausbeute entsprechend der schwächeren Base etwas geringer als im letzteren.

<sup>1)</sup> Compt. rend. **125**, 952 [1897]; **128**, 105 [1899].

## Experimenteller Teil.

## Hexamethylentetramin.

Ermittlung der Aufspaltungsgeschwindigkeit durch Schwefelsäure.

## Versuch I.

Lösung von 14 g Hexamethylentetramin in 60 ccm Schwefelsäure, 41.63 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltend. Temperatur während des Versuchs 11.5–12°.

Stunden . . . . .	1	2	3	4	9	24
Säureverbrauch (Tit.) g . . . . .	8.84	12.32	14.59	14.59	14.77	16.16
Aufgespalten Mol. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0.45	0.63	0.74	0.74	0.75	0.82

## Versuch II.

14 g Hexamethylentetramin in 60 ccm derselben Schwefelsäure. Temperatur 17.5–18°.

Stunden . . . . .	1	2	3	4	6	9	24
Säureverbrauch g . . . . .	15.43	15.56	15.68	15.68	15.68	16.17	17.13
Aufgespalten Mol. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0.79	0.79	0.80	0.80	0.80	0.83	0.87

Das Gewichtsverhältnis Hexamethylentetramin: Schwefelsäure wurde so gewählt, wie es bei der Reduktion im **Kathodenraum** zur Verwendung kam. Der Berechnung der Hydrolyse aus dem Säureverbrauch wurde die Voraussetzung zugrunde gelegt, daß die Aufspaltung eine vollkommene, d. h., daß sie mindestens bis zum Trimethylentetramin fortgeschritten sei, eine Annahme, die bei der geringen Beständigkeit des Pentamethylentetramins in saurer Lösung gerechtfertigt sein dürfte.

Die Versuche zeigen, daß, während bei ca. 18° die Hauptmenge der Substanz innerhalb der ersten Stunde hydrolysiert wird, bei 12° drei Stunden hierzu erforderlich sind. In beiden Fällen ist nach 24 Stunden die Hydrolyse nicht vollkommen beendet.

## Reduktion in schwefelsaurer Lösung.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 35 g Hexamethylentetramin wird unter Kühlung langsam zu 150 ccm 50-proz. Schwefelsäure gefügt. Präparierte Bleikathode. Anode in 40-proz. Säure. Eiskühlung. Temperatur meist 12–18°<sup>1)</sup>. Der Elektrolyt bespült eine Kathodenfläche von 295–300 qm. Nach beendeter Elektrolyse wird erst der Methylalkohol aus saurer Lösung abdestilliert, hierauf destilliert man die Basen aus alkalischer Lösung ab, fängt in Salzsäure auf und trennt sie, wie weiter unten angegeben.

<sup>1)</sup> Bei Versuch Nr. 4 ist die Temperatur 20–25°.

Nr.	Strom Amp	Zeit Std.	Amp.-Stunden	Spannung Volt	ccm hinzugefügter Formaldehyd (40-proz. Lösung)	Salmiak	Erhaltene Produkte (g)			
							salzsaures Methylamin	salzsaures Dimethyl- amin	salzsaures Trimethyl- amin	Methylalkohol (deh. Redukt.)
1	4	28	112	rd. 4	—	18.6	11.9	13.4	14	5.85
2	8	13 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	106	rd. 4	—	16.7	18.6	12.9	7.6	6.59
3	4	29 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	118	rd. 4	100	17.9	3.3	11.8	26.8	12.98
4	16	8	128	4-5	100	23.6	3.1	15	7.6	22.14

Bei Nr. 3 und 4 sind von den Daten für den gefundenen Methylalkohol die Zahlen für den Methylalkohol-Gehalt der angewendeten Formaldehydlösung bereits abgezogen worden.

#### Reduktion in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumsulfat.

35 g Hexamethylenetetramin wie oben in den Elektrolyten eingetragen, dessen anfängliche Zusammensetzung der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht. Für Anodenraum Lösung von Ammoniumsulfat 1:2. Präparierte Bleikathode. Strom 8 Amp. auf eine Kathodenfläche, die zu Anfang 275 qcm, am Ende des Versuches 350—400 qcm betrug. Stromverbrauch 104 Amp.-Stunden. Spannung ca. 4 Volt. Eiskühlung. Temperatur des Kathodenraumes 11—18°.

Elektrolyt für Kathodenraum	Zufuhr 50-proz. Schwefelsäure zum Kathodenraum	Nach beendiger Reduktion enthielt Kathodenraum		Reduktionsprodukte (g)			
		freie $\text{H}_2\text{SO}_4$ g	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ g	HCl, $\text{CH}_5\text{N}$	HCl, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	HCl, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	$\text{CH}_4\text{O}$
66 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 66 g Wasser 70 ccm Schwefel- säure (50-proz.)	275 ccm (nach und nach)	78.08	146	17.4	9.3	6	7.7
do.	165 ccm (nach und nach)	14.17	161.63	14.9	6.23	5.8	7.9
100 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100 ccm Schwefel- säure (50-proz.) 100 g Wasser	85 ccm nach vierstündiger Elektrolyse	—	198.6	13.3	3	2	3.6
do.	135 ccm (nach und nach)	9.8	195.5	17.6	6.6	1.8	7.6

### Reduktion von Gemischen aus Formaldehyd mit Ammonium- oder Aminsulfat in schwefelsaurer Lösung.

Präparierte Bleikathode. Strom 8 Amp. Spannung ca. 4 Volt. Angewendet 100 Amp.-Stunden. Eiskühlung. Temperatur des Kathodenraumes 12–18°. Für Anodenraum: 50-proz. Schwefelsäure. Die Kathodenflüssigkeit von Nr. 9 hat nach der Elektrolyse fast neutrale Reaktion, die der übrigen Versuche ist stark sauer. Der durch die Reduktion gebildete Methylalkohol wurde nicht bestimmt.

Nr.	Elektrolyt für Kathodenraum	Bespülte Kathodenfläche qcm	Reduktionsprodukte (g)		
			H Cl, CH <sub>5</sub> N	H Cl, C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	H Cl, C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N
9	132 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 132 g Wasser 150 ccm Formaldehyd (40-proz.)	295	12.2	4	2.7
10	66 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50-proz.) 114 ccm CH <sub>2</sub> O-Lösung (40-proz.)	192	3.5	9	5.3
11	70 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 120 ccm CH <sub>2</sub> O-Lösung (40-proz.) 290 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50-proz.) langsam zugefügt	380	4.3	8	8.1
12	168 g 25-proz. Lösung von CH <sub>5</sub> N 105 ccm CH <sub>2</sub> O-Lösung (40-proz.) 150 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50-proz.)	354	11.9 (zurück- gewonnen)	35.7	28.9

Das für Versuch Nr. 12 verwendete Methylamin war nach der Methode von Brochet und Cambier, Bull. soc. chim. [3] 13, 583 [1895], dargestellt worden und enthielt wenig Ammoniak sowie Trimethyl-trimethylen-triamin.

#### Trennung der Amine.

Die Trennung der Methylamine ist, namentlich beim Arbeiten mit kleineren Quantitäten, nicht ohne Verluste ausführbar. Das Trennungsverfahren mit Oxalester gibt nur bei den Äthylaminen recht gute Resultate; für die Methylbasen fehlt eine Methode von gleicher Schärfe. Nach meinen Erfahrungen läßt sich die Schwerlöslichkeit des salzsauren Methylamins in Chloroform zu einer bequemen und befriedigend genauen Trennung verwerten. Es ist jedoch zu bemerken, daß bei Anwesenheit von salzsaurem Di- und Trimethylamin die Lös-

lichkeit des Monomethylamin-Salzes in Chloroform merklich zunimmt, so daß Verluste unvermeidlich sind.

Bei der Trennung wurde so verfahren, daß die mittels absoluten Alkohols von Salmiak tunlichst befreiten, trocknen, salzsauren Salzgemische mit Chloroform kalt digeriert wurden. Nach Absaugen des Methylaminsalzes wurde das tertiäre Amin vom sekundären getrennt durch Überführung des letzteren in die Nitroverbindung und Aufarbeiten in bekannter Weise. Die in den vorstehenden Tabellen befindlichen Zahlen beziehen sich auf analysenreine Salze.

Salzsaures Methylamin.

0.1241 g Sbst.: 0.67095 g Cl. — 0.1743 g Sbst.: 31.4 ccm N (17°, 763 mm).  
 $\text{CH}_5\text{N}, \text{HCl}$ . Ber. Cl 52.59, N 20.74.  
 Gef. » 52.48, » 20.99.

Salzsaures Dimethylamin.

0.2788 g Sbst.: 0.121055 g Cl. — 0.1832 g Sbst.: 27.5 ccm N (19°, 764 mm).  
 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}$ . Ber. Cl 43.56, N 17.17.  
 Gef. » 43.42, » 17.35.

Salzsaures Trimethylamin.

0.1768 g Sbst.: 0.06532 g Cl. — 0.1469 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 766 mm).  
 $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}, \text{HCl}$ . Ber. Cl 37.17, N 14.66.  
 Gef. » 36.95, » 14.41.

Bestimmung des durch Reduktion gebildeten  
 Methylalkohols.

Die Trennung des Methylalkohols vom Formaldehyd wurde nach der Methode von Leffmann<sup>1)</sup> ausgeführt. Es wurde die Hälfte der Kathodenflüssigkeit aus saurer Lösung abdestilliert, unter Kühlung mit Cyankalium versetzt und stehen gelassen. Nachdem durch Ausbleiben der Phenylhydrazin-Nitroprussid-Reaktion die Abwesenheit von Formaldehyd erwiesen war, wurde aus alkalischer Lösung destilliert, zur Entfernung des Ammoniaks mit Schwefelsäure angesäuert und abermals destilliert. Schließlich wurde die Blausäure in bekannter Weise mittels der Berlinerblau-Reaktion entfernt und im Destillat der Methylalkohol nach der Methode von Gnehm und Kaufler<sup>2)</sup> aus dem spezifischen Gewicht bestimmt, unter Anwendung des Ostwaldschen Pyknometers.

Der Berechnung wurde die Formel zugrunde gelegt:

$$D_{15}^{15} = 1 - 0.00189 p + 0.00002 p^2.$$

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 1086; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1467.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. **1904**, 673.

Nr.	Destillat. ccm	D <sub>15</sub> <sup>15</sup>	Prozent CH <sub>4</sub> O	Gesamt- menge CH <sub>4</sub> O	Gramme <sup>1)</sup> CH <sub>4</sub> O im zugefügten CH <sub>2</sub> O	Gramme CH <sub>4</sub> O durch Reduktion
1	450	0.99750	1.3	5.85	—	5.85
2	395	0.99639	1.87	6.39	—	6.39
3	465	0.98992	5.6	26.04	13.06	12.98
4	550	0.98865	6.4	35.20	13.06	22.14
5	385	0.9956	2	7.7	—	7.7
6	360	0.9951	2.2	7.9	—	7.9
7	511	0.9979	0.7	3.6	—	3.6
8	237.5	0.9935	3.2	7.6	—	7.6

## Aldehyd-ammoniak.

Wie im theoretischen Teil erwähnt, werden die besten Ausbeuten erhalten bei der Reduktion einer Auflösung des entwässerten Aldehyd-ammoniaks in gekühlter Schwefelsäure.

Versuch 1. 60 g Aldehydammoniak, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gelöst in 225 ccm 50-proz. Schwefelsäure bei 0°. Der Elektrolyt bespült eine Kathodenfläche von 280 qcm. Präparierte Bleikathode. Strom 5 Amp. Spannung 4 Volt. Angewendet 66 Amp.-Stdn. Eiskühlung. Temperatur des Kathodenraums 10°. Trennung der Basen mittels des vorhin beschriebenen Chloroform-Verfahrens. Erhalten 17.4 g Salmiak, 25.1 g salzsaures Äthylamin, 10.4 g salzsaures Diäthylamin.

Versuch 2. 60 g Aldehydammoniak, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gelöst in 225 ccm 50-proz. Schwefelsäure bei 0°. Bespülte Kathodenfläche 280 qcm. Präparierte Bleikathode. Strom 10 Amp. Spannung 4 Volt. Angewendet 80 Amp.-Stdn. Eiskühlung. Temperatur des Kathodenraums 18°. Trennung der Basen wie oben. Erhalten 17 g Salmiak, 31.6 g salzsaures Äthylamin, 19 g salzsaures Diäthylamin.

Salzsaures Äthylamin.

0.1625 g Sbst.: 0.071366 g Cl.

C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N, HCl. Ber. Cl 43.56. Gef. Cl 43.91.

Salzsaures Diäthylamin.

0.1489 g Sbst.: 0.047696 g Cl.

C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N, HCl. Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.03.

## Kondensationsprodukte des Benzaldehyds.

## Hydrobenzamid.

20 g Hydrobenzamid werden unterhalb 0° gelöst in 100 ccm 78-proz. ätherhaltiger Schwefelsäure. Präparierte Bleikathode. Strom 3 Amp. auf

<sup>1)</sup> Im hinzugefügten Formaldehyd wurde der Methylalkohol nach dem selben Verfahren bestimmt. Die Daten sind aber, im Interesse der besseren Übersichtlichkeit, fortgelassen worden.

112 qcm Kathodenfläche. Spannung 3.8 Volt. Kühlung durch Kältemischung. Temperatur des Kathodenraums 4°. Angewendet 15 Amp.-Stdn.

Nach der Reduktion wird die Kathodenflüssigkeit in saurer Lösung mit Äther extrahiert, zur Entfernung der nicht basischen Produkte, und hierauf die Base aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abgeblasen. Erhalten 6 g Benzylamin vom Sdp. 185–189°.

Chloroplatinat, Schmp. 205°.

0.1213 g Sbst.: 0.0381 g Pt.

(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 31.14. Gef. Pt 31.41.

#### Benzyliden-methylamin.

16.9 g Benzaldehyd werden mit 15 g 33-proz. alkoholischer Methylaminlösung vermischt, die Anhydrobase in 120 cem auf –10° gekühlte, ätherhaltige, 50-proz. Schwefelsäure eingetragen. Präparierte Bleikathode. Strom 4 Amp. auf 180 qcm Kathodenfläche. Spannung 4 Volt. Angewendet 24 Amp.-Stdn. Kühlung durch Kältemischung. Temperatur der Kathodenflüssigkeit 0°. Aufarbeitung wie oben. Erhalten 10 g Benzyl-methylamin vom Sdp. 180–190°.

Chloroplatinat, Schmp. 193°.

0.1187 g Sbst.: 0.0355 g Pt.

(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.NH.CH<sub>3</sub>, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 29.80. Gef. Pt 29.90.

Bremen, Chem. Laborat. des Technikums.

### 584. Stephan Gambarjan: Diphenylamin und Acylperoxyde.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1909.)

#### Einleitung.

Vor einigen Jahren setzte Wieland sich das Ziel, das noch nicht bekannte Diphenyl-hydroxylamin darzustellen<sup>1)</sup>. Mir als seinem Mitarbeiter fiel die interessante Aufgabe zu, einschlägige Versuche auszuführen. Unter anderem suchten wir zu dieser Substanz, die inzwischen durch Baeyers Azoniumtheorie<sup>2)</sup> an Interesse gewann, vom Diphenylamin aus durch dessen Oxydation zu gelangen. Es erwies sich, daß das Diphenylamin außerordentlich leicht oxydabel ist, so daß es in einem indifferenten Lösungsmittel durch Schütteln mit Bleidioxid bereits verändert wird<sup>3)</sup>. Das Oxydationsprodukt war jedoch nicht das erstrebte Diphenylhydroxylamin, sondern das Tetraphenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 2318 [1903]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 583 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 1499 [1906].