

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Nachweis von Phellandron.
2. Nachweis von Camphen.
3. Nachweis eines Alkohols, dem wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt.
4. Nachweis eines primären, bicyclischen Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{24}O$ (Costol).
5. Nachweis eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes $C_{17}H_{28}$ mit normaler Kette (Aplotaxen).
6. Nachweis eines bicyclischen Sesquiterpens (α -Costen).
7. Nachweis eines monocyclischen Sesquiterpens (β -Costen).
8. Das Costol steht mit der Costussäure in genetischem Zusammenhange, da es sich durch Reduktion aus ihrem Methylester darstellen läßt.
9. Die Costussäure, das Costuslacton, Dihydro-costuslacton und das Costol sind einem bicyclischen Terpentypus einzureihen, da sie sich zu einem Sesquiterpen (Isocosten) von einem solchen Typus abbauen lassen.
10. Für den Alkohol Costol ist das Semicarbazon des ihm entsprechenden Aldehyds vom Schmp. 217–218° charakteristisch.
11. Das Aplotaxen enthält vier doppelte Bindungen, wovon ein Paar ein konjugiertes System bildet.
12. Es wurde eine prozentuale Zusammensetzung des Costuswurzel-Öles ermittelt.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte September 1914.

386. Peter Knudsen: Zur Plöchl'schen Reaktion zwischen Formaldehyd und Ammoniak.

(Eingegangen am 1. Oktober 1914.)

Die vor etwa 26 Jahren von Plöchl¹⁾ gefundene Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniak, sowie auf primäre und sekundäre Amine in der Wärme hat in mannigfacher Weise zu Methylierungen Verwendung gefunden. Am glattesten verläuft, wie Eschweiler²⁾ nachgewiesen hat, die erschöpfende Methylierung, welche eintritt, wenn man ein Ammoniumsalz bzw. ein Salz eines primären oder sekundären Amins mit überschüssigem Formaldehyd unter Druck digeriert. Der Prozeß geht bekanntlich unter Kohlensäure-Entwicklung vor sich und führt, bei Anwendung von Salmiak als Ausgangsmaterial, zu einem von Koeppen³⁾ ausgearbeiteten eleganten Verfahren zur Darstellung von Trimethylamin.

¹⁾ B. 21, 2117 [1888]. ²⁾ B. 38, 880 [1905]. ³⁾ B. 38, 882 [1905].

Arbeitet man bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, so hält es schwer, einheitliche Produkte zu gewinnen. Jedoch haben Brochet und Cambier¹⁾ nachgewiesen, daß man durch Erwärmen von Formaldehydlösung mit überschüssigem Salmiak zu einer sehr glatten Gewinnung von Monomethylamin gelangen kann.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchung über die elektrolytische Reduktion der Aldehydammoniake²⁾ wurde ich auf den Gedanken gebracht, die auf elektrolytischem Wege zu erzielenden Resultate mit denjenigen zu vergleichen, die man bei Anwendung der Plöchl'schen Reaktion erhalten kann. Hierbei ergab sich nun, daß jene Reaktion, die, wie wir oben sahen, eine kaum zu übertreffende Methode sowohl zur Darstellung des Mono- wie des Trimethylamins liefert, auch so geleitet werden kann, daß sie ein brauchbares Verfahren zur Gewinnung von Dimethylamin darbietet. Es ist hierbei nur erforderlich, unter gewöhnlichem Druck zu arbeiten und einen hinlänglichen Überschuß von Formaldehyd anzuwenden.

Eine Lösung von 100 g Salmiak in 1 kg 40-prozentiger Formaldehydlösung wird zuerst langsam, nachher rascher aus einer Retorte destilliert, bis Braunfärbung und Trübung des Rückstandes eintritt. Man setzt die Base durch Alkali in Freiheit und führt sie in das salzsaure Salz über; durch Behandlung mit Chloroform wird unveränderter Salmiak sowie salzsaures Methylamin abgeschieden, und die sekundäre Base von der tertiären durch Überführung in die Nitrosoverbindung getrennt. Es wurden erhalten: 5.7 g Salmiak, 11.3 g salzsaures Methylamin, 66.1 g salzsaures Dimethylamin, 44.4 g salzsaures Trimethylamin.

Salzsaures Dimethylamin. 0.2031 g Subst.: 0.0877205 g Cl.
 C_2H_7N, HCl . Ber. Cl 43.56. Gef. Cl 43.43.

Salzsaures Trimethylamin. 0.1743 g Subst.: 0.0663495 g Cl.
 C_3H_9N, HCl . Ber. Cl 37.17. Gef. Cl 36.92.

Dimethyl-pentamethylen-tetramin, $C_5H_{10}N_2(N.CH_2)_2$.

Die Methylierung des Stickstoffs mittels Formaldehyds in der Wärme erfolgt bekanntlich unter Abspaltung von Kohlensäure. Als ich jedoch die Beobachtung machte, daß bereits aus ganz schwach erwärmten Mischungen von Formaldehyd und Ammoniumsalzen, die keine Spur von Kohlensäure-Entwicklung erkennen ließen, merkliche Mengen einer methylierten Formaldehydbase sich abscheiden ließen, kam ich auf die Vermutung, daß die Reaktion bei gelindem Erwärmen zunächst nicht unter Kohlensäure-Entwicklung, sondern unter

¹⁾ Bl. [3] 13, 533 [1895].

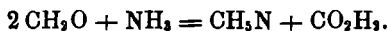
²⁾ B. 42, 3994 [1909].

Bildung von Ameisensäure verläuft. Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch den Umstand erschwert, daß die käufliche Formaldehydlösung stets ameisensäurehaltig ist. Jedoch vermögen die folgenden Versuche meines Erachtens die Annahme wesentlich zu stützen, daß die Reaktion bei gelinder Temperatur anfangs unter ausschließlicher Bildung von Ameisensäure verläuft. 39 g Ammoniumsulfat werden in 100 ccm 40-prozentiger Formaldehydlösung und 40 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird sofort wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, und es zeigt sich, daß der Äther sehr geringe Mengen von Ameisensäure, eben ausreichend für den qualitativen Nachweis, aufgenommen hatte. Hierauf wird die Lösung auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt, bis zur beginnenden Kohlensäure-Entwicklung, und nach dem Erkalten abermals mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hat jetzt eine beträchtliche Menge Ameisensäure gelöst, die als Bleiformiat bestimmt wurde.

0.3299 g Sbst.: 0.2465 g PbO.

$(\text{HCO}_2)_2\text{Pb}$. Ber. Pb 69.70. Gef. Pb 69.35.

Dem Vorgang entspricht mithin die Gleichung:



Das entstandene Methylamin kondensiert sich aber sofort mit überschüssigem Formaldehyd zu Dimethyl-pentamethylen-tetramin, einer Verbindung, die leicht in Form von Salzen sich abscheiden läßt. Ihre Stammsubstanz, das Pentamethylen-tetramin, ist meines Wissens bis jetzt nicht in freiem Zustande dargestellt worden, dagegen ist ihre Dinitroverbindung längst bekannt; sie wurde zuerst von Grieb und Harrow¹⁾, sowie von F. Mayer²⁾ dargestellt und später von Duden und Scharff³⁾ in ihrer Beziehung zum Hexamethylen-tetramin ausführlich beschrieben.

Zur Darstellung des Pikrats fällt man die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 150 g Ammoniumsulfat in 215 g käuflicher Formaldehydlösung und 150 g Wasser nach dem Erkalten mit wäßriger Pikrinsäurelösung. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch des Pikrats des Kondensationsprodukts mit Ammoniumpikrat. Man entfernt letzteres durch Schütteln des trocknen Pikratgemisches mit Aceton und Umkrystallisieren des in Aceton Unlöslichen aus Eisessig. Man erhält braune, mikroskopische Krystalle, die bei ca. 195° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse zeigt, daß auf 1 Mol. Base 1 Mol. Pikrinsäure kommt.

0.2068 g Sbst.: 0.3061 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 33.6 ccm N (19°, 766 mm).

¹⁾ B. 21, 2737 [1888]. ²⁾ B. 21, 2883 [1888]. ³⁾ A. 288, 220 [1895].

$C_{13}H_{19}N_7O_7$. Ber. C 40.52, H 4.93, N 25.52.
Gef. » 40.37, » 5.13, » 25.70.

Kocht man das Pikrat mit Säure oder Alkali, so tritt Zersetzung ein unter Bildung von Formaldehyd, Ammoniak und Methylamin; auch bereits durch Kochen mit Wasser zersetzt es sich langsam. Das durch Destillation des Pikrats mit Natronlauge erhaltene Gemisch von Ammoniak und Methylamin wurde in Salzsäure aufgenommen, die trocknen salzsauren Salze durch Alkohol getrennt, und das Methylaminsalz ins Chloroplatinat übergeführt.

0.1325 g Sbst.: 0.0551 g Pt.

$(CH_5NHCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 41.31. Gef. Pt 41.58.

Das Quecksilberdoppelsalz des Dimethyl-pentamethylen-tetramins wird als feines Krystallpulver erhalten, wenn man das vorher auf dem Wasserbade erwärmte, oben angegebene Gemisch von Formaldehyd und Ammoniumsulfat nach dem Abkühlen mit Sublimatlösung fällt.

0.2436 g Sbst.: 0.1864 g HgS. — 0.2842 g Sbst.: 0.2891 g AgCl.

$C_7H_{16}N_4, HCl, 6HgCl_2$. Ber. Hg 66.00, Cl 25.43.

Gef. » 65.97, » 25.17.

Das Dimethyl-pentamethylen-tetramin verhält sich in allen Verbindungen als einsäurige Base. Das sehr leicht in großer Reinheit und in beliebiger Menge darstellbare salzsaure Salz krystallisiert in Blättchen, die keinen eigentlichen Schmelzpunkt zeigen: es bräunt sich das Salz oberhalb 200° und zerfällt unter starker Gasentwicklung bei 205—206°.

Zur Darstellung vermischt man zweckmäßig 93 g Hexamethylen-tetramin unter Kühlung mit 229 g konzentrierter Salzsäure und 90 g salzsaurem Methylamin. Man erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, kühlt und neutralisiert mit Soda. Man dampft nun die Lösung ein und trennt das salzsaure Kondensationsprodukt vom Kochsalz und Salmiak mittels Alkohols. Zur Reinigung wird das Salz häufig aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1291 g Sbst.: 0.2056 g CO_2 , 0.1044 g H_2O . — 0.1419 g Sbst.: 36.6 cem N (17°, 749 mm). — 0.1540 g Sbst.: 0.02755 g Cl.

$C_7H_{16}N_4, HCl$. Ber. C 43.64, H 8.83, N 29.09, Cl 18.44.

Gef. » 43.43, » 8.99, » 29.49, » 18.67.

Sublimatlösung bewirkt aus der Lösung des salzsauren Salzes, wie zu erwarten war, die Fällung des oben beschriebenen Quecksilberdoppelsalzes.

0.2334 g Sbst.: 0.2435 g AgCl.

$C_7H_{16}N_4, HCl, 6HgCl_2$. Ber. Cl 25.43. Gef. Cl 25.81.

Schüttelt man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Silbercarbonat, so erhält man nach dem Eindampfen der Lösung unter vermindertem Luftdruck das Bicarbonat der Base in Form einer dickflüssigen, beim Stehen fest werdenden Masse, deren wäßrige

Lösung stark alkalische Reaktion zeigt. Das Dimethyl-pentamethylen-tetramin ist mithin eine ziemlich starke Base. Hierdurch unterscheidet es sich wesentlich vom Hexamethylen-tetramin. Ferner besteht der bemerkenswerte Unterschied, daß während letzteres gegen Alkali recht beständig ist, durch Mineralsäuren aber leicht zersetzt wird, ist das Dimethyl-pentamethylen-tetramin sowohl gegen Säure als gegen Base unbeständig. Die wäßrigen Lösungen der Salze mit starken Säuren zersetzen sich sämtlich beim Erwärmen.

0.1742 g Sbst.: 0.2814 g CO₂, 0.1402 g H₂O. — 0.1199 g Sbst.: 27.7 ccm N (23°, 767 mm).

C₇H₁₆N₄, H₂O. Ber. C 44.04, H 8.26, N 25.69.

Gef. > 44.06, > 8.94, > 26.29.

387. Peter Knudsen: Über Methylendiamin.

(Eingegangen am 1. Oktober 1914.)

Das Methylendiamin, CH₂(NH₂)₂, ist als freie Base dermaßen unbeständig, daß es sich bisher der Abscheidung in freiem Zustande widersetzt hat; aber auch irgend welche Salze dieser Verbindung sind meines Wissens bis jetzt nicht erhalten worden.

Einhorn¹⁾ hat die Bildung der freien Base aus Methylen-bis-trichloracetamid durch Zerlegung mit Kali nachgewiesen, konnte sie aber nur in Form ihrer Dibenzoyl-Verbindung fassen. Substitutionsprodukte der Base, z. B. die Tetramethyl-, die Tetraäthyl-Verbindung u. a., sind von Henry²⁾ aus Formaldehyd und Aminen dargestellt worden.

Ich habe nun gefunden, daß die Darstellung von Salzen des Methylendiamins leicht gelingt, wenn man das Methylen-diformamid, CH₂(NH.CO₂H)₂ mit Mineralsäuren in der Kälte verseift. Es scheint aber das Formamid das einzige Säureamid zu sein, dessen Methylenverbindung zur Bildung von Methylendiamin führt; das Methylen-diacetamid z. B. spaltet sich mit Säuren nach meiner Beobachtung in der Kälte, gerade so wie in der Wärme, in Formaldehyd³⁾, Essigsäure und Ammoniak. Ich habe ferner nachweisen können, daß z. B. das Methylen-diacetamid beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann eine vollständige Zersetzung erleidet, unter Bildung von Methylen-dibenzoat, während man beim Benzoylieren von Methylendiformamid nach derselben Methode Methylen-benzamid erhält. In der Di-

¹⁾ A. 343, 306. ²⁾ Bull. Acad. Royale de Belgique [3] 8, 200—208.

³⁾ Vergl. Pulvermacher, B. 25, 1, 307 [1892].