

# Zur Kenntniss der Aminbasen secundärer Alkohole.

Von Dr. Hans Jahn.

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Die in den folgenden Zeilen beschriebenen theils fremden, theils eigenen Beobachtungen sind vielleicht geeignet, zu den zahlreichen Unterschieden, die man sowohl in den physikalischen wie in den chemischen Eigenschaften der primären und secundären Alkohole seit langer Zeit kennt, einen neuen hinzuzufügen. Ich enthalte mich jeder Speculation zur Erklärung der zu besprechenden Eigenschaften und begnüge mich damit, die einfachen Thatsachen vorzulegen, weil die Beobachtungen nicht so weit abgeschlossen sind, um endgiltige, allgemeine Resultate aus ihnen ziehen zu können, und andere Aufgaben mich vor der Hand verhindern, dieser Frage nachzugehen.

Es ist eine bekannte Thatsache, auf die schon die ersten Entdecker der Aminbasen hingewiesen haben, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Alkyljodür die vier möglichen Verbindungen bis zum Tetraalkylammoniumjodür entstehen. Man machte nun aber bei den Versuchen, die von Hofmann entdeckte allgemeine Methode für die Synthese von Senfölen auch zur Darstellung von Senfölen mit secundären Alkylresten zu verwenden, die zunächst überraschende Beobachtung, dass bei der Herstellung des dazu nöthigenamins durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das entsprechende Alkyljodür sich ausschliesslich das Jodhydrat des Monamins bildete neben nicht unbedeutenden Mengen von Jodammonium und den entsprechenden Olefinen. Weitere Versuche, durch Einwirkung des Alkyljodüres auf das Amin zu höher substituirten Aminen zu gelangen, führten auch zu keinem Resultate. So beobachtete S. Reymann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, p. 1289—1290), dass das secundäre Butylamin, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure

auf secundäres Butylsenföf erhalten worden war, bei der Einwirkung von secundärem Butyljodür nicht wahrnehmbare Spuren des Di- und Triamins bildete, sich vielmehr zum grössten Theile in Butylen und seine Polymeren verwandelte. Später machte J. Uppenkamp (ibid. VIII, p. 55 flgde, Inauguraldissertation, p. 24 flgde) die Beobachtung, dass secundäres Hexyljodür aus Mannit bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak neben reichlichen Mengen von Hexylen und Polyhexylenen ausschliesslich reines Monamin lieferte, das sich auch durch Hexyljodür nicht weiter substituiren liess, und ich (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, p. 803 flgde, Inauguraldissertation p. 28) machte dieselbe Erfahrung bei meinen Versuchen, einige Derivate des secundären Octylalkoholes darzustellen.

Die Frage, ob in diesem von dem Verhalten der primären Amine so ganz verschiedenem Verhalten der secundären Amine eine allgemeine Eigenschaft derselben zum Ausdrucke komme oder nicht, glaube ich, gestützt auf die eben kurz erwähnten Beobachtungen, sowie auf einige Controlsversuche, die ich im verflossenen Winter ausgeführt habe, im bejahenden Sinne beantworten zu können.

Ich führte zunächst einige Versuche mit

### Isopropyljodür

durch.

Es ist für die vorliegende Frage nicht ohne Bedeutung, dass die in der Literatur vorhandenen Angaben über Isopropylamin sich mit einer Ausnahme auf ein Amin beziehen, welches nicht durch die gewöhnliche Methode, sondern auf Umwegen erhalten wurde. Gautier (Jahresber. 1868, p. 649) erhielt das Isopropylamin aus dem durch Einwirkung von Silbercyanür auf Isopropyljodür dargestellten Pseudonitril. Siersch (Liebig's Annalen 148, p. 263) erhielt es neben Diisopropylamin durch Verseifung des rohen aus Kaliumcyanür und Isopropyljodür dargestellten Nitriles durch Salzsäure und Silva (Liebig's Annalen 154, p. 254) endlich gibt an, er hätte durch Einwirkung von Ammoniak auf Isopropylnitrat ein Gemenge von Isopropyl- und Diisopropylamin erhalten, ohne jedoch seine Angaben durch analytische Daten zu stützen. Berthelot und Luca (Gmelin, Suppl. p. 541) erhielten durch

Einwirkung von Ammoniak auf Allyljodür etwas Isopropylamin, dessen Entstehung wohl ohne Zweifel einer Verunreinigung des verwendeten Allyljodüres durch Isopropyljodür zuzuschreiben war.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reines Isopropyljodür, welches mit starkem alkoholischem Ammoniak einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt wurde. Die Röhren öffneten sich ohne Druck. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade abdestillirt. Schon bei gelindem Erwärmen beobachtete man ein feines Aufperlen der Flüssigkeit, was, da der Geruch nach Ammoniak fast vollständig verschwunden war, einem absorbirten Gase zugeschrieben werden musste. Ich richtete daher einen zweiten Versuch so ein, dass der Röhreninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurde, während ein kräftiger Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit passirte, und alle sich etwa entwickelnden Gase durch einen mit concentrirtem Bromwasser beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat trieb. Das Bromwasser war in der That nach einiger Zeit entfärbt, und es hatten sich einige Tropfen einer schweren nach Propylendibromür riechenden Flüssigkeit abgesetzt, deren Mengen leider zu geringe waren, um ihre Zusammensetzung durch eine Analyse controliren zu können. Es nahm mich das nicht Wunder bei der grossen Neigung des Propylens, sich zu condensiren, die ich schon bei der Zersetzung der Propylalkohole durch Zinkstaub kennen zu lernen Gelegenheit hatte, und die sich bei diesen Versuchen auf's Neue zeigte. Versetzt man nämlich das alkoholische Destillat mit viel Wasser, so scheidet sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit ab, die leichter als Wasser ist, jedoch innerhalb so weiter Temperaturgrenzen ohne die leiseste Andeutung eines stationären Siedepunktes siedete, dass auf eine Trennung ihrer Bestandtheile durch fractionirte Destillation von vornherein verzichtet werden musste. Dass diese Flüssigkeit jedoch als ein Gemenge ungesättigter Verbindungen anzusprechen sei, ergab sich unzweideutig aus ihrem Verhalten gegen Brom, welches unter momentaner Entfärbung und ohne die geringste Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen wurde. Die Mengen dieser Flüssigkeit waren im Verhältnisse zu denen des angewendeten Isopropyljodüres keine geringen, so dass ich keine

übermässig grossen Mengen des gewünschten Amine zu erwarten hatte.

Der zur Trockne gebrachte Destillationsrückstand wurde mit überschüssiger Kalilauge destillirt, und das Flüchtige in reinem destillirtem Wasser aufgefangen. Bestand die so gewonnene flüchtige Base aus einem Gemenge der Amine, so bot die Hofmann'sche Senfölsreaction ein willkommenes Mittel, um den grössten Theil des Monamin fortzuschaffen, und die höher substituirten Ammoniake gewissermassen zu concentriren. Es wurde demnach das basische Destillat mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, und darauf über Quecksilberchlorid im Dampfströme destillirt. Es machte sich alsbald der stechende Geruch eines Senföles geltend. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, und die gewonnene Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Äthers über Chlorcalcium getrocknet. Die Menge des so gewonnenen Senföles war eine minimale, es liess sich aber trotzdem die Senfölnatur desselben mit vollkommener Sicherheit nachweisen. Ich bemerke über dieses noch nicht beschriebene Senföl, dass es eine farblose, stechend riechende, bei  $137^{\circ}$ — $137^{\circ}$ , 5 C. siedende Flüssigkeit ist, die sich bei längerem Stehen mit starkem wässrigem Ammoniak in ein Thiosinamin verwandelt. Dasselbe krystallisirt in hübschen Blättchen, die bei  $157^{\circ}$  C. schmelzen, und deren Zusammensetzung durch eine Schwefelbestimmung controlirt wurde:

0.3081 Grm. angew. Subst. lieferten 0.6111 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .

Dem entsprechen:

|            |  |
|------------|--|
| Gefunden:  | Ber. f. CS   |
| S. . . . . | $\left. \begin{array}{l} \text{NHC}_3\text{H}_7 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\}$ |
| 27.24%     | 27.11%   |

Filtrirt man nun den Rückstand der Senfölbereitung von dem ausgeschiedenen Quecksilbersulfid ab, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff, und dampft das Filtrat zur Trockene ein, so erhält man eine nicht unbedeutende Krystallmasse, die nach vollständiger Trocknung mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, um die organischen Verbindungen von der Hauptmasse des Salmiak zu trennen. Es

blieb die überwiegende Menge der Krystallmasse ungelöst. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockene eingedampft, und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser übergossen: Es blieb dabei ein Theil ungelöst, die Lösung wurde von demselben abfiltrirt, und mit Platinchlorid gefällt.

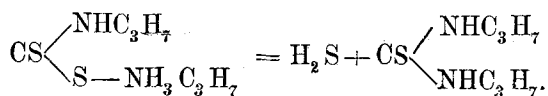
Das Ungelöste wurde in kochendem Wasser aufgelöst, aus dem es in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirte, die bei 161° C. schmelzen, und durch eine Schwefelbestimmung als Diisopropylsulfoharnstoff erkannt wurden:

0.1624 Grm. angew. Subst. lieferten 0.2390 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Dem entsprechen:

|         |           |   |
|---------|-----------|---|
|         | Gefunden: | Ber. f. CS  |
|         |           | $\left. \begin{array}{l} \text{NHC}_3\text{H}_7 \\ \text{NHC}_3\text{H}_7 \end{array} \right\}$ |
| S:..... | 20.20%    | 20.00%  |

Aus diesem Befunde erklärte sich auch die äusserst geringe Ausbeute an Senföl, denn es hatte sich offenbar der grösste Theil des ursprünglich gebildeten Isopropylsulfoharnstoffes in Isopropylamin statt in Senföl unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in den Diisopropylsulfoharnstoff verwandelt:



Das aus der Lösung erhaltene Platindoppelsalz wurde in kochendem Wasser gelöst und die einzelnen Krystallisationen untersucht. Die erste Krystallisation bestand aus reinem Platinsalmiak, was sich übrigens schon aus ihrem ganzen Aussehen schliessen liess:

0.3902 Grm. angew. Subst. lieferten 0.1720 Grm. Pt.

Dem entsprechen:

|          |           |   |
|----------|-----------|---|
|          | Gefunden: | Ber. f. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> |
| Pt:..... | 44.08%    | 44.29%  |

Die Mutterlauge dieser Krystallisation wurde zur Trockene eingedampft, die erhaltenen Krystalle abgesaugt, mit wenig ab-

soludem Alkohol gewaschen, und die ganze Menge zur Analyse verwendet,

0.8066 Grm. angew. Subst. lieferten 0.3527 Grm. Pt.

Dem entsprechen:

$$\text{Pt} = 43,73\%$$

also auch diese Krystalle bestanden zum überwiegenden Theile auf Platinsalmiak, dem nur geringe Spuren des organischen Doppelsalzes beigemischt sein konnten.

Es beweist also diese Versuchsreihe, die übrigens auch bei Anwendung von wässrigem Ammoniak nicht wesentlich anders verlief, dass das Isopropyljodür bei der Einwirkung von Ammoniak seiner Hauptmenge nach in Jodwasserstoff und Propylen, beziehlich dessen Polymere zerfällt, und dass die Substitution im Ammoniak nur in untergeordnetem Masse vor sich geht. Das Product dieser Substitution muss wie die Bildung des Senföles und des zweifach substituirten Sulfoharnstoffes, sowie die fast gänzliche Abwesenheit eines organischen Salzes in den Rückständen der Senfölbereitung zeigt, zum grössten Theile, wenn nicht ausschliesslich, aus dem Monamin bestehen.

Über das Verhalten des secundären Hexyljodüres gegenüber alkoholischem Ammoniak liegen vollständige Angaben von Uppenkamp vor, die ich vollinhaltlich bestätigen kann.

Uppenkamp beobachtete, dass sich ein Amin gebildet hatte, das nach der Senfölbereitung vollkommen reines Monamin lieferte, und dass die höher siedenden Portionen seines rohen Amine keine basischen Verbindungen enthielten, sondern wahrscheinlich aus Polymeren des Hexylens bestanden.

Durch eine kleine Modification in dem von Uppenkamp angewendeten Verfahren ist es mir gelungen, nachzuweisen, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf secundäres Hexyljodür in der That nur das Monamin entsteht.

Ich bereitete mir das secundäre Hexyljodür durch Destillation von Mannit mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° C. und amorphem Phosphor im Kohlensäurestrom. Das rohe Product wurde mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt, dann mit Wasserdämpfen überdestillirt und über geschmolzenem Chlorecalcium getrocknet. Ich erhielt fast

quantitative Ausbeuten an reinem Jodür. Dasselbe wurde 4 bis 5 Stunden mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhitzt, der Röhreninhalt zunächst auf dem Wasserbade erhitzt, wobei neben dem Alkohol reichliche Mengen von Hexylen und seinen Polymeren überdestillirten, deren letzte Spuren durch eine Destillation im Dampfströme entfernt wurden. Die zurückbleibende, vollkommen klare wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und die vollkommen trockene Krystallmasse, die zurückblieb, in einem hohen, mit Schnee gekühlten Standgefäss mittelst concentrirtem Alkali zersetzt. Die ganze Masse wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt, und der Rückstand über festem Alkali getrocknet. Das so bereitete Amin siedete bis auf verschwindende Spuren zwischen 114° und 117° C., bestand also aus reinem Monamin, da Uppenkamp den Siedepunkt des reinsten aus dem Senföl bereiteten Monamin zu 116° C. bestimmt hat. Ein Theil der Base wurde in Salzsäure gelöst, und in das Platin-Doppelsalz übergeführt, welches aus heissem Wasser in prachtvollen goldglänzenden Blättchen krystallisirte.

0.6861 Grm. angew. Substanz lieferten nach der Reduction mit Wasserstoff 0.9588 Grm. AgCl.

Dem entsprechen:

|          | Gefunden: | Ber. f. $(C_6H_{13}NH_3)_2PtCl_6$ |
|----------|-----------|-----------------------------------|
| Cl. .... | 34.57%    | 34.63%                            |

es hatte sich also in der That nur reines Monamin gebildet.

Behandelt man nun das so erhaltene Hexylamin mit Hexyljodür, so bildet sich kein höher substituirtes Amin, sondern wieder nur Hexylen, und das Jodhydrat des Monamin. Ich habe das durch die soeben angeführte Bestimmung als rein erkannte Monamin in molecularen Mengen mit reinem Hexyljodür gemischt. Selbst nach längerem Stehen zeigte sich keine Einwirkung. Verdünnt man nun die Mischung mit absolutem Alkohol und erhitzt sie in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 100°, so erhält man wie bei dem vorigen Versuche ziemlich viel Hexylen, und das Basische besteht aus unverändertem Monamin. Ich ging in der Weise vor, dass ich die ätherische Lösung der durch Alkali abgeschiedenen Base mit verdünnter Salzsäure ausschüttelte, die

vom Äther getrennte salzsaure Lösung eindampfte, und daraus das Platindoppelsalz darstellte:

0·2463 Grm. angew. Subst. hinterliessen beim Glühen  
0·0787 Grm. Pt.

Dem entsprechen:

|             |           |                                  |
|-------------|-----------|----------------------------------|
|             | Gefunden: | Ber. f. $(C_6H_{13}NH_3)_2PtA_6$ |
| Pt. . . . . | 31·95%    | 32·19%                           |

Das Resultat dieses Versuches bestätigt vollkommen die Angaben, welche Uppenkamp über einen ähnlichen Versuch gemacht hat.

Genau dieselben Verhältnisse treten ein, wenn man auf secundäres Oetyljodür alkoholisches Ammoniak einwirken lässt.

Das Oetyljodür wurde aus dem Caprylalkohol, wie ihn C. A. F. Kahlbaum liefert, durch Einwirkung von Jod und Phosphor dargestellt.

Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 206—207° C. (uncorr.). Das so erhaltene Jodür wurde mit alkoholischem Ammoniak digerirt, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und aus der zurückbleibenden trüben Flüssigkeit alles Flüchtige durch Wasserdampf verjagt. Es ging mit dem Wasserdampfe eine farblose Flüssigkeit über, deren Verhalten gegen Brom sie unzweideutig als ein Gemenge ungesättigter Verbindungen charakterisirte. Die Flüssigkeit siedete nach dem Entwässern durch geschmolzenes Chlorcalcium zwischen 120 und 210° C., so dass an eine Trennung ihrer Bestandtheile durch fractionirte Destillation nicht zu denken war. Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdämpfen wurde von einer geringen Menge harziger Materie, die sich ausgeschieden hatte, abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, und aus der trockenen Krystallmasse die Basis durch concentrirtes Alkali abgeschieden und über festem Alkali getrocknet. Die Basis ging ihrer überwiegenden Menge nach von 162 bis 163° C. über, das Thermometer stieg dann stetig bis gegen 300°, doch war der Nachlauf ein minimaler.

Die erste Fraction wurde durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und Destillation über Quecksilberchlorid in das Senföl übergeführt. Ich erhielt das schon früher von mir beschriebene Senföl (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, p. 803 figd), dessen



Siedepunkt ich diesmal bei 232—232·5° C. fand, und welches unter der Einwirkung von starkem wässerigem Ammoniak allmählig in das bei 114° C. unter Zersetzung schmelzende Octylthiosinamin übergeht. Der Rückstand von der Senfölbereitung wurde nun genau ebenso behandelt, wie ich es bei dem Isopropylsenföhl beschrieben habe, die schliesslich resultirende salzsaure Lösung mit Platinechlorid eingedampft, und das erhaltene Doppelsalz aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltenen, goldglänzenden Blättchen wurden auf einem Glaswollfilter abgesaugt, und mit wenig Wasser gewaschen:

0·4891 Grm. angew. Subst. lieferten 0·5467 Grm. Ag Cl.

Dem entsprechen:

|             |           |                                   |
|-------------|-----------|-----------------------------------|
|             | Gefunden: | Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$ |
| Cl. . . . . | 31·89%    | 31·74%                            |

Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde bis zur Krystallisation eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen:

0·2980 Grm. angew. Subst. lieferten 0·3808 Grm. Ag Cl.

Dem entsprechen:

|             |           |                                   |
|-------------|-----------|-----------------------------------|
|             | Gefunden: | Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$ |
| Cl. . . . . | 31·61%    | 31·74%                            |

Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schieden sich beim weiteren Eindampfen nur minimale Quantitäten kleiner Kryställchen aus. Es enthielt mithin der Rückstand von der Senfölbereitung nur salzsaures Mono-Octylamin.

Zum Überflusse wurde die ganze nicht unbedeutende Menge des Platindoppelsalzes mit Wasserstoff reducirt, die so erhaltene salzsaure Lösung eingedampft, die erhaltene Salzmasse mit concentrirtem Alkali zerlegt, und die abgeschiedene Base mit Äther ausgeschüttelt. Dieselbe siedete nach dem Verjagen des Äther und Trocknen über festem Alkali vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 162·5° C., war mithin in der That reines Mono-Octylamin.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob nicht die höher siedende Fraction des rohen Amin das Di- und Triamin enthielte.

Zu dem Ende wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure ausgeschüttelt, die erhaltene Lösung von einer kleinen Menge eines weissen Harzes, das sich ausschied, abfiltrirt, und mit Platinechlorid eingedampft, die Krystalle wurden darauf abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen:

0.3275 Grm., welche die Gesamtmenge der erhaltenen Krystalle repräsentirten, lieferten 0.4180 Grm. AgCl.

Dem entsprechen:

|          |           |                                   |
|----------|-----------|-----------------------------------|
|          | Gefunden: | Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$ |
| Cl. .... | 31.58%    | 31.84%                            |

es bestand mithin der basische Antheil des Nachlaufes ebenfalls nur aus Monamin.

Ich digerirte nun das reine aus dem Platindoppelsalze erhaltene Amin in alkoholischer Lösung mit reinem Octyljodür. Die nach dem Verjagen des Alkohol zurückbleibende trübe Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei nicht unbedeutende Mengen der schon erwähnten ungesättigten Verbindungen übergingen, die zurückbleibende Lösung wurde alsbald von dem Harze, das sich wieder abgeschieden hatte, abfiltrirt, und genau so wie bei dem ersten Versuche behandelt. Die erhaltene Basis ging vollständig zwischen 162 und 163° C. über, war also unverändertes Monamin, was zum Überflusse noch durch eine Analyse des Platindoppelsalzes erwiesen wurde.

0.2833 Grm. angew. Subst. lieferten 0.3628 Grm. AgCl.

Dem entsprechen:

|          |           |                                   |
|----------|-----------|-----------------------------------|
|          | Gefunden: | Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$ |
| Cl. .... | 31.61%    | 31.74%                            |

Die substituierende Kraft des Jodüres ist also durch die Ersetzung eines Wasserstoffatoms im Ammoniak vollständig erschöpft. Bei dem Versuche eine weitere Substitution einzuleiten, spaltet sich das Jodür in Jodwasserstoff und das entsprechende Olefin, so dass man das Jodhydrat, des ursprünglich in die Reaction eingeführten Monamin, zurückerhält.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass die Amine auch der Substitution der in ihnen enthaltenen Wasserstoffatome durch

primäre Jodüre einen Widerstand entgegensetzen, der gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher diese Substitution bei den Aminbasen der primären Alkohole durchführbar ist, befremden muss.

Erhitzt man das secundäre Octylamin mit Amyljodür im zugeschmolzenen Rohre und verfährt im Übrigen wie bei den früher beschriebenen Versuchen, so erhält man ein Platindoppelsalz, dessen Chlorgehalt darauf hindeutet, dass man es mit unverändertem Octylamin zu thun hat:

0·3134 Grm. angew. Subst. lieferten 0·4001 Grm. Ag Cl.

Dem entsprechen:

|             |                                   |   |
|-------------|-----------------------------------|---|
|             | <u>Gefunden:</u>                  | <u>Ber. f. <math>(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6</math></u> |
| Cl. . . . . | 31·58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 31·74 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .                 |

Selbst das sonst so überaus reactionsfähige Methyljodür wirkt auf das Octylamin nur sehr träge ein. Nach mehrstündigem Erhitzen von Octylamin mit Methyljodür erhielt ich eine Base, die im Wesentlichen aus noch unverändertem Octylamin bestand. Eine Chlorbestimmung im Platindoppelsatze ergab nämlich:

0·3531 Grm. angew. Subst. lieferten 0·4481 Grm. Ag Cl.

Dem entsprechen:

|             |                                   |   |
|-------------|-----------------------------------|---|
|             | <u>Gefunden:</u>                  | <u>Ber. f. <math>(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6</math></u> |
| Cl. . . . . | 31·39 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 31·74 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .                 |

Erst durch wiederholtes Digeriren, indem man die Basis immer wieder in Freiheit setzt, und mit frischem Methyljodür behandelt, gelingt es, das Trimethyloctylammoniumjodür zu erhalten, welches ich schon früher (Inauguraldissertation pag. 29) beschrieben habe.