

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1878

Einleitung

EINLEITUNG.

Die Stickstoffgruppe, deren organische Abkömmlinge in dieser Abtheilung des Lehrbuches abzuhandeln sind, umfasst ausser dem Stickstoff selbst die Elemente Phosphor, Arsen und Antimon. Zeigen auch diese vier Elemente sowohl im freien Zustande, wie in manchen ihrer anorganischen Verbindungen beträchtliche Verschiedenheiten, so lassen doch die organischen Verbindungen derselben über ihre Zusammengehörigkeit keinen Zweifel. Von den basischen Eigenschaften des Ammoniaks besitzt der Phosphorwasserstoff nur wenig, die entsprechenden Wasserstoffverbindungen des Arsens und Antimons gar Nichts. Viel grössere Uebereinstimmung zeigen aber in dieser Beziehung die organischen Derivate des Ammoniaks, des Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoffs, welche Alkoholradicale enthalten. Das Triäthylantimon und Triäthylarsen verbinden sich mit Jodäthyl zu Salzen ebenso leicht, wie das Triäthylphosphin und Triäthylamin, und alle vier Jodüre liefern bei Behandlung mit Silberoxyd und Wasser Oxydhydrate von stark basischen Eigenschaften, denen des Kalihydrats vergleichbar.

Die Zusammengehörigkeit jener vier Elemente giebt sich ganz besonders auch darin kund, dass in den organischen Diaminen, d. i. den von zwei Moleculen Ammoniak derivirenden Basen, welche zwei gleichwerthige Stickstoffatome enthalten, eins der letzteren durch ein Atom Phosphor oder Arsen, ohne Zweifel auch durch Antimon ersetzt werden kann, ohne dass dadurch der chemische Charakter des Diamins eine wesentliche Aenderung erfährt.

Organische Derivate des Ammoniaks.

In dem Ammoniak können die Wasserstoffatome sowohl durch Alkohol- wie durch Säureradicalen vertreten werden, und es resultiren dann die Verbindungen, welche wir mit dem Namen „Amine“ und „Amide“

unterscheiden. Die ersteren sind fast durchweg mit den basischen Eigenschaften des Ammoniaks begabt, die letzteren haben mehr indifferenten Charakter, einige sogar die Eigenschaften von Säuren, einzelne andere, wie Harnstoff, schwach basische Eigenschaften.

Von diesen Verbindungen sollen hier zuerst die Amine und die zugehörigen Ammoniumbasen behandelt werden.

Dadurch, dass ein, zwei oder drei einwerthige sogenannte Alkoholradicale an Stelle von eben so viel Wasserstoffatomen in die Zusammensetzung des Ammoniaks eintreten, entstehen drei Reihen von Aminen, welche wir je nach der Anzahl der substituierenden zusammengesetzten Radicale als primäre, secundäre und tertiäre bezeichnen, und zwar nennen wir

das Methylamin: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ ein primäres,

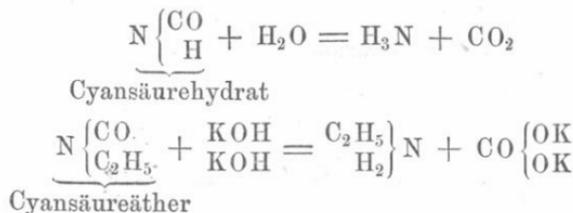
das Dimethylamin: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ ein secundäres,

das Trimethylamin: $(\text{CH}_3)_3 \text{N}$ ein tertiäres Amin.

Man hat dieselben wohl auch als „Amid-“ „Imid-“ und „Nitril-“ basen unterschieden, die Bezeichnung jedoch als weniger zweckmässig wieder verlassen.

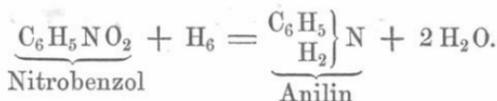
Von den organischen Ammoniaken, den Aminen, kommen manche fertig gebildet in Pflanzenreiche vor, z. B. die sogenannten Pflanzenalkaloide, andere bilden sich bei der Fäulniss verschiedener organischer Stoffe, so das Trimethylamin der Häringslake, andere bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, z. B. das Anilin unter den Producten der trocknen Destillation der Steinkohle.

Eine grosse Anzahl von Aminen stellen wir künstlich durch Synthese dar, und befolgen dabei hauptsächlich drei Methoden. Die eine von Wurtz aufgefundene, welche gleich reine Verbindungen liefert, fusst auf der Erfahrung, dass, wie Cyansäurehydrat mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, so die Cyansäureäther durch Behandlung mit Kalihydrat neben Kohlensäure primäre Amine liefern, im Sinne folgender Gleichungen:

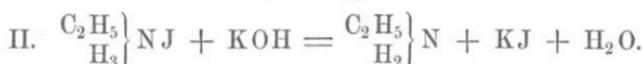


Ein zweites Verfahren zur Darstellung der Amine beruht auf der Eigenschaft der Untersalpetersäure, durch nascirenden Wasserstoff redu-

cirt zu werden und in eine Wasserstoffverbindung des Stickstoffs überzugehen. So entsteht aus Nitrobenzol Anilin:



Ein drittes Verfahren, welches wir A. W. Hofmann verdanken, und durch welches das Ammoniak selbst durch einfachen Substitutionsprocess direct in seine organischen Derivate umgewandelt wird, beruht auf der Eigenschaft des Ammoniaks, sich leicht und unmittelbar mit den Haloidverbindungen der Alkoholradicale zu dem Salmiak analogen Salzen zu verbinden, aus denen durch Behandlung mit starken Basen nicht wieder Ammoniak und jene Haloidverbindungen, sondern substituirte Ammoniak hervorgehen. So vereinigt sich Ammoniak mit Jodäthyl zu Aethylammoniumjodür, welches Salz sich beim Erhitzen mit Kalilauge in Aethylamin und Jodwasserstoff zerlegt:



Mit diesem Process (I) ist die Substituierung des Wasserstoffs im Ammoniak durch Alkoholradicale noch nicht abgeschlossen. Auch das Aethylamin verbindet sich mit Jodäthyl (oder der Haloidverbindung eines anderen Alkoholradicals) zu einem Salz, dem Diäthylammoniumjodür, aus welchem Alkalien Diäthylamin frei machen. Auf gleiche Weise ist letzteres leicht in Triäthylammoniumjodür und dann weiter in Triäthylamin überzuführen.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei Behandlung von Ammoniak mit den Jodüren der Alkoholradicale, wenn man letztere im Ueberschuss anwendet, neben den Jodverbindungen der primären auch die der secundären und tertiären Amine entstehen, was die Reindarstellung derselben sehr erschwert.

Wird ein primäres Amin mit dem Jodid eines Alkoholradicals behandelt, welches verschieden ist von dem in dem Amin bereits vorhandenen, so resultirt bei nachheriger Behandlung des entstandenen Salzes mit Kalilauge ein Amin, welches zwei verschiedene Alkoholradicale enthält. In gleicher Weise lassen sich auch tertiäre Amine mit drei verschiedenen Alkoholradicalen darstellen, z. B.:



Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Reihenfolge, in welcher wir verschiedene Alkoholradicale in die Zusammensetzung des Ammoniaks einführen, für die Natur der Producte ohne Bedeutung, und scheint z. B. das Aethylmethylamin mit dem Methyläthylamin identisch zu sein. Wenn dennoch diese später einmal als nicht identisch erkannt werden sollten, so sind die Verschiedenheiten jedenfalls ausserordentlich und so gering, dass sie sich bis jetzt noch der Nachweisung entzogen haben.

Es ist bemerkenswerth, dass die tertiären Amine zu den Haloidverbindungen der Alkoholradicale stärkere Affinität besitzen, wie die primären und secundären.

Während bei den letzten ihre Vereinigung mit Jodäthyl etc. durch Erhitzen meist in geschlossenen Röhren, also unter Druck bewirkt werden muss, vereinigen sich die tertiären Amine damit häufig schon beim Vermischen, oft unter beträchtlicher Temperaturerhöhung. Die resultirenden Salze sind substituirte Ammoniumverbindungen, welche an Stelle der vier Wasserstoffatome des Ammoniums vier Alkoholradicale enthalten, sonst aber jenen sich ähnlich verhalten.

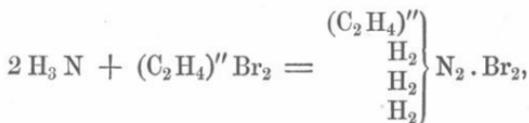
Dieselben unterscheiden sich von den Ammoniumverbindungen des Ammoniaks, wie der primären, secundären und tertiären Amine in bemerkenswerther Weise dadurch, dass starke Basen kein Amin daraus frei machen. Teträthylammoniumjodür wird durch Kalilauge nicht in Triäthylamin und Jodäthyl zersetzt, aber wenn man die wässrige Lösung desselben mit Silberoxyd digerirt, so geht alles Jod in Verbindung mit Silber, und die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung, welche stark alkalisch reagirt, giebt beim Verdunsten krystallisirendes Teträthylammoniumoxydhydrat. Dieses letztere, wie die analog zusammengesetzten Oxydhydrate mit anderen Alkoholradicalen, besitzt stark alkalische Eigenschaften und stellt sich auch in seinem chemischen Verhalten ganz an die Seite des Kalihydrats. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, damit ein kohlensaures Salz bildend, fällt die Metalloxyde aus ihren Salzlösungen, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus etc.

Um zu erkennen, ob ein organisches Amin zu den primären, secundären oder tertiären Aminen gehört, hat man durch Behandlung desselben mit Jodäthyl, die in angegebener Weise so oft wiederholt wird, bis schliesslich das Jodid einer vierfach substituirten Ammoniumbase resultirt, zu ermitteln, wie viel Aethylatome von dem Amin an Stelle von Wasserstoffatomen noch aufgenommen werden.

Gesetzt, in die Verbindung von der Zusammensetzung C_3H_9N können an Stelle von zwei Wasserstoffatomen zwei Atome Aethyl eintreten, und das so gewonnene Amin ist ein tertiäres, d. h. es vereinigt sich mit Jodäthyl zu dem Jodid einer Ammoniumbase, welches mit Silberoxyd ein organisches Ammoniumoxydhydrat bildet, so haben wir jenes Amin als ein primäres anzusprechen und es als Propylamin $\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$ zu betrachten. Das isomere Aethylmethylamin, welches nur ein substituirtbares Wasser-

stoffatom enthält, und deshalb nur ein Atom Aethyl an dessen Stelle aufnehmen kann, liefert mit Jodäthyl das Jodid des tertiären Diäthylmethylamins, und das isomere Trimethylamin, $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{N}$, kann mit Jodäthyl nur das Jodid des Aethyltrimethylammoniums bilden. — Auf diese Weise hat man ermitteln können, welcher Classe von Aminen, ob den primären, secundären oder tertiären, die im Pflanzenreiche zahlreich vertretenen Alkaloide angehören.

Neben den von einem Molecül Ammoniak sich ableitenden Monaminen existiren noch andere organische Ammoniake, welche wir Diamine und Triamine nennen. Diese enthalten zwei-, resp. dreiwertige Radicale. Wir können uns vorstellen, dass ein zweiwerthiges Radical, z. B. Aethylen, wenn es in die Zusammensetzung des Ammoniaks eintritt, zwei Wasserstoffatome aus zwei Ammoniakmolecülen substituirt und so den Zusammenhalt dieser beiden Molecüle bewirkt. In diesem Sinne resultirt aus zwei Molecülen Ammoniak und einem Mol. Aethylenbromid die Verbindung Aethylendiammoniumbromid:



welche durch starke Basen in zwei Molecüle Bromwasserstoff und ein Mol. Aethylendiamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{H}_4 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$ zerlegt wird.

Schon oben ist bemerkt worden, dass in den Diaminen eins der beiden Stickstoffatome durch Phosphor oder Arsen vertreten werden kann, und dass die resultirenden Basen grosse Aehnlichkeit mit den Diaminen besitzen; es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass es noch gelingen wird, auch durch Antimon ein Stickstoffatom zu ersetzen.