

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1878

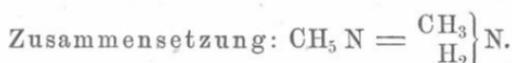
Organische Derivate des Ammoniaks

Monamine und Monammoniumbasen mit Radicalen

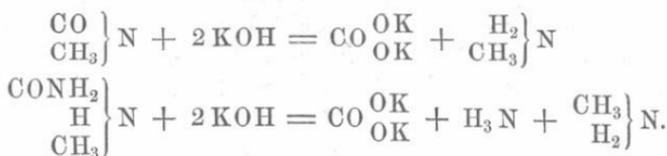


Methylamin.

Syn. Methylamid (Wurtz), Methyliac (Dumas), Methamin (Gerhardt).



Das Methylamin, die erste und einfachst zusammengesetzte kohlenstoffhaltige Base, wurde von Wurtz ¹⁾ entdeckt und fast gleichzeitig von Hofmann ²⁾ auf andere Weise dargestellt. Ersterer erhielt dasselbe durch Zersetzung des cyansauren oder cyanursauren Methyläthers, sowie des Methylharnstoffs, mit kochender Kalilauge. Die bekannte Einwirkung des Kalis auf Cyansäure und auf Harnstoff hatte Wurtz zu jener glücklichen Reaction geleitet. Dieselbe findet in den folgenden Formeln ihren Ausdruck:



Eigenschaften. Das reine Methylamin ist ein farbloses brennbares Gas von stark ammoniakalischem, fischartigem Geruch und alkalischer Reaction; wenige Grade unter 0° verdichtet es sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, welche selbst in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure nicht erstarrt. Das specifische Gewicht des Gases beträgt bei 25° 1,13, bei 43° 1,08.

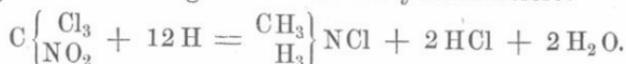
Die Löslichkeit des Methylamins in Wasser übertrifft die aller übrigen Gase: Ein Volumen Wasser absorbiert bei 12° 1040 Volumen,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 71, 330.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 159.

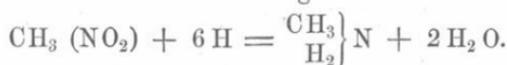
bei 25° 959 Volumen desselben (1 Volumen Wasser von 10° nimmt 812,8 Volumen Ammoniak auf). Die Lösung schmeckt ätzend und riecht wie das Gas.

Darstellung des Methylamins. Am zweckmässigsten stellt man Methylamin nach Geisse ¹⁾ aus Chlorpikrin, $C \left\{ \begin{array}{l} Cl_3 \\ NO_2 \end{array} \right.$ (s. dies Lehrbuch I, 599) dar, welches der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt nach folgender Gleichung salzsaures Methylamin liefert:



Man mengt Chlorpikrin innig mit Eisenfeile und fügt Essigsäure in kleinen Portionen hinzu. Die, anfangs heftige, Einwirkung muss später durch Erwärmen unterstützt werden. Ist der Geruch nach Chlorpikrin verschwunden, so wird das Gemisch mit Natronlauge destillirt und das entweichende Methylamin in Wasser oder Salzsäure aufgefangen. Die Ausbeute ist bei Anwendung dieser Methode vortrefflich. Auch durch Behandeln von Chlorpikrin mit Eisenvitriol und Kalilauge entsteht Methylamin.

Nitrocarbol oder Nitromethan ²⁾, $C \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ NO_2 \end{array} \right.$ (Grubengas, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe NO_2 ersetzt ist), auf gleiche Weise behandelt, giebt eine gute Ausbeute an Methylamin, dessen Entstehung leicht verständlich ist aus der Gleichung:



Will man nach Wurtz's Methode (s. oben) Methylamin darstellen, so bedient man sich am zweckmässigsten des cyanursauen Methyls (s. dies Lehrbuch I, 261) und fängt das durch Kochen mit Kalilauge angetriebene Gas in Wasser auf, welches sodann mit Salzsäure gesättigt wird.

Nach dem Verdampfen dieser Lösung wird der trockene Rückstand mit dem doppelten Gewicht Aetzkalk gemischt und gelinde erhitzt, das gasförmig entweichende Methylamin in einer stark abgekühlten U-Röhre condensirt.

Nach Hofmann erhält man das jodwasserstoffsäure Salz des Methylamins durch Einwirkung von Jodmethyl auf alkoholisches Ammoniak; jedoch entstehen ausser der primären Base immer Di- und Trimethylamin und vorwiegend Tetramethylammoniumjodid. Die Trennung der einzelnen Basen von einander ist auf folgende Weise ³⁾ zu erreichen: Nachdem das schwer lösliche Tetramethylammoniumjodid entfernt ist, wird die Lösung eingedampft und mit Kali destillirt. Man leitet die Basen durch ein mit Aetzkalistücken angefülltes Rohr in eine von einer Kältemischung umgebene Vorlage, in der sich Tri- und Dimethylamin und ein Theil des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 282.

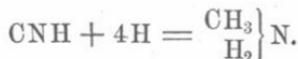
²⁾ Preibisch, Journ. pr. Ch. [2] 8, 312.

³⁾ Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 328.

Methylamins verdichten. Werden die Basen mit wasserfreiem oxalsaurem Aethyläther zusammengebracht, so entsteht aus dem Methylamin Dimethyloxamid, $C_2O_2(NHCH_3)_2$, welches sich in Krystallen ausscheidet. Trimethylamin bleibt unverändert und wird aus dem Wasserbad abdestillirt. Der aus dem Dimethylamin entstandene dimethyloxaminsaure Aethyläther, $C_2O_2 \left\{ \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ OC_2H_5 \end{array} \right.$ geht durch kaltes Wasser in Lösung, während Dimethyloxamid $C_2O_2 \left\{ \begin{array}{l} NHCH_3 \\ NHCH_3 \end{array} \right.$ zurückbleibt. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Kalilauge reines Methylamin.

Die Entstehung von Methylaminsalzen durch Erhitzen von schwefligsaurem, sowie von salpetersaurem Methyläther mit alkoholischem Ammoniak fällt im Prinzip mit der Bildungsweise aus Jodmethyl zusammen. Nach Lea¹⁾ erhitzt man ein Gemisch von 15 Vol. wässrigen Ammoniaks und 14 Vol. salpetersauren Methyls einige Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 80 bis 90°, destillirt den Inhalt mit Kali, sättigt die Basen genau mit Oxalsäure und verdampft dann im Wasserbad. Aus dem Rückstand wird durch heissen Alkohol (von 95 Proc.) nur oxalsaures Methylamin aufgenommen, welches in glänzenden Blättern auskrystallisirt.

Eine höchst interessante Bildungsweise des Methylamins aus Blausäure durch nascirenden Wasserstoff hat Mendius²⁾ kennen gelehrt. Die Reaction besteht in der Addition von vier Atomen Wasserstoff:



Lässt man verdünnte Blausäure mit Alkohol und Salzsäure längere Zeit mit überschüssigem granulirtem Zink in Berührung, so erhält man neben Chlorzink chlorwasserstoffsäures Methylamin. Durch Destillation mit Aetzkalk kann direct die Base gewonnen werden. Zweckmässig wendet man eine mit zwei Tubulus versehene Entwicklungsflasche an. Durch den einen lässt man die Flüssigkeit eintreten, welche nach einer anderen Vorschrift aus 5000 Theilen Wasser, 1000 Theilen engl. Schwefelsäure und 100 Theilen wasserfreier Blausäure bestehen soll. Man regelt den Zufluss so, das die Temperatur nicht über 30° steigt. Die Ausbeute ist stets gering, indem sie höchstens $\frac{1}{4}$ der theoretisch geforderten beträgt³⁾. In gleicher Weise ist es gelungen, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Nitrile der Essig-, Propion- oder Buttersäure die dem Methylamin homologen Amine darzustellen.

Von andern Bildungsweisen des Methylamins seien noch einige erwähnt. Beim Erhitzen von Methylalkohol mit Salmiak⁴⁾ auf 300°

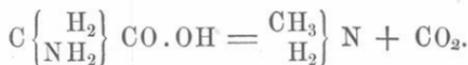
1) Jahresber. d. Chem. 1862, 327.

2) Ann. Chem. Pharm 121, 139.

3) Debus hat die Bildung von cyanwasserstoffsäurem Methylamin constatirt, als er mit Wasserstoff gemengte Blausäuredämpfe über Platinschwarz, welches auf 110° erwärmt war, leitete.

4) Berthelot, Jahresber. d. Chem. 1852. 551.

entsteht dasselbe neben höher methylirten Basen. — Glycocoll ¹⁾ spaltet sich mit wasserfreiem Baryt auf 155° erhitzt in Methylamin und Kohlensäure:



Sarkosin, sowie Kreatin, liefern beim gelinden Erhitzen mit Natronkalk dieselbe Base.

Während die bisher besprochenen Bildungsweisen des Methylamins leicht zu erklären sind, ist die Entstehung desselben bei Zersetzung complicirt zusammengesetzter stickstoffhaltiger Körper schwerer verständlich. So liefern Morphin und Codein beim Erhitzen mit Kali, Caffein und Theobromin durch Einwirkung von Chlor Methylamin. Dasselbe ist unter den Destillationsproducten des Holzes im rohen Holzgeist, essigsäuren Kalk aufgefunden worden. — Das Vorkommen von Methylamin im Knochenöl, sowie in der Häringslake (neben Trimethylamin) ist ebenfalls beobachtet worden. — Endlich ist die Bildung dieser Base bei Fäulnisserscheinungen nachgewiesen worden.

Reactionen und Umwandlungen des Methylamins. Das Methylamin zeigt in den meisten Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammoniak. Wie dieses verbindet es sich mit dem gleichen Volumen Salzsäure zu einer weissen Salzmasse, dem salzsauren Methylamin, $\text{C} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{NCl}$, mit dem halben Volumen Kohlensäure zu einem dem carbaminsäuren Ammoniak entsprechenden Körper. Die leicht nachweisbaren Unterschiede zwischen Methylamin und Ammoniak bestehen in der Brennbarkeit des ersteren und seinem Verhalten beim Erhitzen für sich mit Kalium, sowie mit Kupferoxyd.

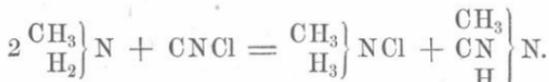
Das Gas entzündet sich an einer brennenden Kerze und liefert eine gelbe Flamme; ausser den normalen Verbrennungsproducten, Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, ist immer Blausäure nachzuweisen (Tollens). — Wird Methylamin für sich zur Rothgluth erhitzt, so zerfällt es in Cyanammonium, Blausäure, Grubengas und Wasserstoff. Eine Reihe starker elektrischer Funken bewirkt die Bildung von cyanwasserstoffsaurem Methylamin, welches dann weiter unter Ausscheidung einer theerartigen Substanz zersetzt wird. — Beim Erhitzen von Methylamin mit Kalium entsteht neben freiem Wasserstoff Cyankalium. — Wird das Gas über glühendes Kupferoxyd geleitet, so ist Kohlensäure unter den Producten der Oxydation nachzuweisen.

Durch Eintragen von Jod in eine wässrige Methylaminlösung bildet sich neben dem jodwasserstoffsauren Salz Dijodmethylamin, $\text{CH}_3\text{J}_2\text{N}$, ein granatrothes Pulver, welches sich beim Erhitzen ohne Explosion zersetzt. Die Einwirkung von Chlor und Brom ist analog, die Producte sind jedoch nicht näher beschrieben.

¹⁾ Cahours, Ann. ch. phys. 53, 322.

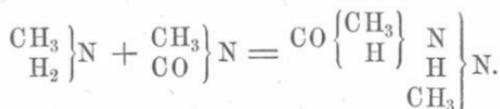
Durch Erhitzen von Methylamin mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 270° bis 280° entsteht Grubengas neben Ammoniak.

Gasförmiges Chlorcyan¹⁾ in eine Lösung von Methylamin in wasserfreiem Aether geleitet, wirkt auf dasselbe ganz so ein, wie auf Ammoniak; es entsteht Methylcyanamid. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Durch Eintritt von Cyan in das Methylamin sind die basischen Eigenschaften erheblich geschwächt. Das Methylcyanamid ist eine schwache Base; beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich.

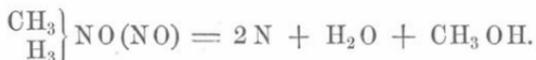
Die Aether der Cyansäure vereinigen sich mit Methylamin zu substituirten Harnstoffen und zwar entsteht Dimethylharnstoff aus Methylamin und Cyansäure-Methyläther²⁾:



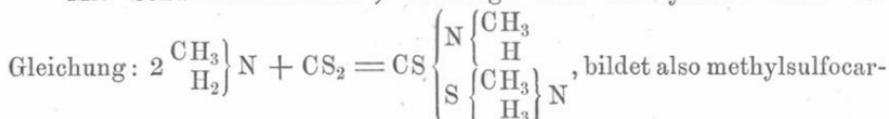
Durch Einwirkung des Aethyläthers erhält man Aethylmethylharnstoff, welcher bei der Destillation mit Kalilauge Aethyl- und Methylamin liefert, während aus dem Dimethylharnstoff reines Methylamin gewonnen werden kann.

Versucht man durch Eindampfen einer gemischten Lösung von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Methylamin das cyansaure Salz des letzteren darzustellen, so wird dasselbe ganz analog dem cyansauren Ammon in Methylharnstoff umgewandelt.

Wird salzsaures Methylamin in wässriger Lösung mit salpetrigsaurem Silber digerirt, so bildet sich vorübergehend salpetrigsaures Methylamin; beim Erwärmen zerfällt dasselbe unter Stickstoffentwicklung in Methylalkohol und Wasser nach der Gleichung:



Mit Schwefelkohlenstoff³⁾ vereinigt sich Methylamin nach der



1) Cahours und Cloez, Ann. Chem. Pharm. 90, 91.

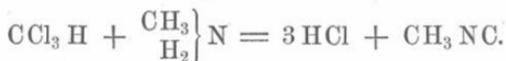
2) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 80, 348.

3) Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 172.

geruch entwickelt. Derselbe rührt von dem durch Abspaltung von Schwefelmetall entstandenen Methylsenföl her:



Die Senfölbildung ist nicht die einzige für primäre Basen ¹⁾ charakteristische Reaction; ein vorzügliches Mittel, um geringe Mengen einer primären Base mit der grössten Schärfe nachzuweisen, bietet die Einwirkung von Chloroform bei Gegenwart von Kalihydrat. Wie sich aus Ammoniak unter diesen Bedingungen Blausäure bildet, so entstehen aus einfach substituirten Aminen Cyanüre, welche durch eigenthümlichen, meist unerträglichen Geruch die Anwesenheit des primären Amins verathen. Erwärmt man eine alkoholische Kalilösung, welche wenig Methylamin enthält, mit einigen Tropfen Chloroform, so entwickeln sich Dämpfe von Methylcyanür (Methylcarbylamin), CH_3NC , deren Geruch an Phosphor und zugleich an Artischocken erinnert. Die Reaction findet ihren Ausdruck in der Gleichung:



Das Kali dient dazu, die Salzsäure zu binden, welche sonst das Cyanür sofort zersetzen würde.

Aethylenbromür wirkt auf Methylamin unter Bildung substituirter Aethylenbasen ein.

Das Verhalten des Methylamins zu Salzlösungen ist im Allgemeinen dem des Ammoniaks ähnlich. Von demselben unterscheidet es sich in folgenden Reactionen: Die in Thonerde-, sowie Zinklösungen entstandenen weissen Niederschläge lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auf. Cadmium-, Nickel- und Cobaltsalze werden gefällt, jedoch lösen sich die Niederschläge nicht in überschüssigem Methylamin. — Die Lösung des Silberniederschlags in Methylamin setzt beim Verdunsten einen schwarzen nicht explosiven Körper ab.

Durch Einwirkung von Methylamin auf Platin- und Palladiumchlorür entstehen Körper, welche den Platin- und Palladiumbasen entsprechen. Uebergiesst man in Wasser vertheiltes Platinchlorür mit Methylamin, so geht es unter Erwärmung in ein chromgrünes, in Wasser unlösliches, Pulver über. Dasselbe entspricht dem grünen Magnus'schen Salz und kann als ein Doppelmolecül von salzsaurem Methylamin aufgefasst werden, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Platins vertreten sind: $\text{Pt} \left(\text{N} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl} \right)_2$. Wird diese Verbindung mit einem Ueberschuss von Methylamin im zugeschmolzenen

¹⁾ Die früher angenommene Entstehung von Senfölen aus secundären Aminen hat Hofmann (Berl. chem. Ges. 8, 107) als unrichtig nachgewiesen.

Rohr bei 100° erhitzt, so enthält die Lösung nach Verdunsten des überschüssigen Methylamins und nach Entfernung eines geringen schwarzen Rückstandes einen dem Reiset'schen Salz entsprechenden Körper, dem die Zusammensetzung $\text{Pt} \left(\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right)_4 \text{Cl}_2$ entspricht. Derselbe krystallisirt aus wässriger, sowie alkoholischer Lösung. Auf 160° erhitzt entwickelt er Methylamindämpfe.

Die Zusammensetzung der aus Palladiumchlorür und Methylamin entstehenden Verbindungen ist nicht sicher festgestellt. Bei Anwendung von wenig Methylamin erhält man eine braunrothe Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten röthlichbraune, in Wasser und Alkohol lösliche Krystallblättchen anschiessen, vielleicht ein Doppelsalz: $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PdCl}_2$. Ist dagegen Methylamin im Ueberschuss vorhanden, so entstehen fleischfarbige Nadeln.

Im Verhalten des Methylamins zu den Aethern organischer Säuren zeigt sich ebenfalls vollständige Analogie mit dem Ammoniak: Statt der Amidgruppe tritt methylirtes Amid auf. Aus Oxalsäureäther entsteht das oben erwähnte Dimethyloxamid, aus Essigäther Methylacetamid u. s. w.

Salze des Methylamins.

Wie Ammoniak, bildet Methylamin mit den meisten Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Salzsaures Methylamin, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{NCl}$, dessen Darstellung oben angegeben ist, kann aus seiner Lösung in siedendem absolutem Alkohol in grossen, lebhaft irisirenden Blättern, erhalten werden, welche an der Luft zerfliessen. Etwas über 100° schmilzt das Salz und verflüchtigt sich bei gesteigerter Temperatur in weissen dichten Dämpfen. Eine elektrolytische Zersetzung des Körpers bei Gegenwart von Quecksilber, um ein dem Ammoniumamalgam entsprechendes Methylammoniumamalgam zu erhalten, ist in diesem Sinne bisher nicht gelungen.

Einige Doppelsalze des salzsauren Methylamins mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid sind besonders charakteristisch.

Salzsaures Methylamin-Platinchlorid, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, bildet goldgelbe, in kochendem Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Schuppen. — Das salzsaure Methylamin-Goldchlorid, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$, krystallisirt aus der eingedunsteten Lösung beider Salze in goldgelben Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. —

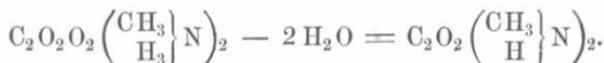
Das salzsaure Methylamin-Quecksilberchlorid, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{HgCl}_2$, wird nach dem Eindampfen einer gemischten Lösung,

welche die beiden Salze im richtigen Verhältnisse enthält, in leicht löslichen, voluminösen Krystallen gewonnen.

Bromwasserstoffsäures Methylamin, $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NBr}$, wird durch Sättigen einer wässrigen Methylaminlösung mit Bromwasserstoff als ein zerfliessliches, aus Alkohol in grossen fettglänzenden Blättern krystallisirendes Salz erhalten. — Das jodwasserstoffsäure Methylamin, $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NJ}$, bildet farblose, zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Blätter, welche an der Luft sich unter Jodausscheidung bräunen. — Das cyanwasserstoffsäure Methylamin, $\text{CH}_3 \text{NCN}$, dessen Entstehungsweisen oben (S. 9) erwähnt wurden, krystallisirt in langen weissen Nadeln.

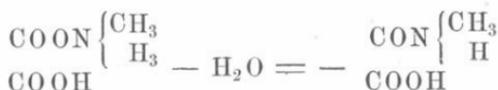
Schwefelsäures Methylamin, $\text{SO}_2 \text{O}_2 \left(\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \right)_2$, krystallisirt nicht, löst sich in Wasser, jedoch nicht in Alkohol. Der Methylaminalaun, $\left. \begin{matrix} \text{Al}''' \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \left\} \text{S}_2 \text{O}_8 + 12 \text{H}_2 \text{O}$ besitzt dieselbe Krystallform, wie der gewöhnliche Alaun. — Das salpetersäure Salz, $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NONO}_2$ schießt aus alkoholischer Lösung in durchsichtigen rhombischen Prismen an, welche sich in Wasser sehr leicht lösen und an der Luft zerfliessen. — Das kohlenensäure Methylamin, $\text{CO}_2 \left(\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \right)_2$, entsteht durch Destillation von geschmolzenem salzsaurem Methylamin mit kohlenäurem Kalk und wird in harten, zerfliesslichen, sehr flüchtigen Prismen, jedoch nicht ganz rein, erhalten.

Das neutrale oxalsäure Methylamin, $\text{C}_2 \text{O}_2 \text{O}_2 \left(\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \right)_2$, krystallisirt aus einer mit Oxalsäure gesättigten Methylaminlösung nur schwierig. Beim Erhitzen geht dasselbe durch Wasserverlust in Dimethylamid über:



Das saure oxalsäure Salz, $\text{COON} \left\{ \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right.$, wird aus dem neutralen COOH

durch Hinzufügen einer gleichen Menge Oxalsäure in blättrigen Krystallen erhalten, welche bei 160° ein Molecul Wasser verlieren und in Methyl-oxaminsäure übergehen (ein Theil wird weiter zersetzt):



Das pikrinsaure Methylamin, $C_6 \left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ (NO_2)_3 \end{array} \right\} ON \left\{ \begin{array}{c} H_3 \\ CH_3 \end{array} \right\}$, krystallisirt in hellgelben Blättern.

Dimethylamin.

Zusammensetzung: $C_2H_7N = \left. \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{array} \right\} N$, isomer mit Aethylamin: $\left. \begin{array}{c} C_2H_5 \\ H_2 \end{array} \right\} N$.

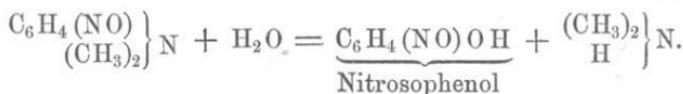
Das reine Dimethylamin ist eine wasserhelle, bei 8° bis 9° siedende, brennbare Flüssigkeit, welche stark ammoniakalisch riecht und in Wasser sich leicht löst.

Die Entstehung dieser Base wurde zuerst von Hofmann bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak ¹⁾ beobachtet, jedoch konnte dieselbe nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Die später entdeckte Trennungsmethode der bei dieser Reaction gebildeten Basen ist schon oben (S. 7) mitgetheilt. Man gewinnt eine wässrige Lösung des dimethyloxaminsauren Aethyläthers, welche mit Kali destillirt eine verdünnte alkoholische Lösung von Dimethylamin liefert unter gleichzeitiger Bildung von oxalsaurem Kali:



Um die freie Base darzustellen, wird das Destillat mit Salzsäure zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Aetzkalk erhitzt.

Das auf diese Weise gewonnene Dimethylamin ist nicht vollkommen rein; die einzige Quelle zur Darstellung der reinen Base ist das von Baeyer ²⁾ und Caro beschriebene Nitrosodimethylanilin: $\left. \begin{array}{c} C_6H_4(NO) \\ (CH_3)_2 \end{array} \right\} N$, welches, in salzsaurer Lösung mit verdünnter Natronlauge (auf 90 Theile Wasser 10 Theile Natronlauge von 1,25 spec. Gew. und 2 Theile salzsaures Nitrosodimethylanilin) erhitzt, im Sinne folgender Gleichung zerfällt:



Das mit den Wasserdämpfen übergehende Dimethylamin wird in Salzsäure aufgefangen.

Eine eigenthümliche Bildungsweise des Dimethylamins hat Petersen ³⁾ constatirt. Wird schwefligsaures Aldehydammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° bis 160° erhitzt oder mit Kalikalk destillirt, so entstehen neben Schwefel- und Essigsäure, sowie unter Ausscheidung

¹⁾ Vergl. S. 7.

²⁾ Berl. chem. Ges. 7, 809 und 963.

³⁾ Jahresber. d. Chem. 1857, 381.

von Schwefel geringe Mengen der Base. Früher hielt man das Product für Aethylamin.

Dimethylamin ist im Peruguano nachgewiesen worden; möglich ist, dass es auch in anderen thierischen Producten vorkommt, in denen sowohl Methyl- als Trimethylamin mit Bestimmtheit aufgefunden sind.

Salze des Dimethylamins.

Salzsaures Dimethylamin, $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{NCl}$, ist eine blättrige, hygroskopische Krystallmasse, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Salzsaures Dimethylamin-Platinchlorid, $\left(\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisirt in langen glänzenden gelben Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether noch weniger löslich sind. — Salzsaures Dimethylamin-Goldchlorid, $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$, krystallisirt ebenfalls.

Aus den mangelhaften Angaben ist ersichtlich, dass bisher nur wenig reines Dimethylamin zur Verfügung gestanden hat. Daher ist auch nichts über das Verhalten der Base zu Cyansäure und deren Aethern, zu salpitriger Säure etc. bekannt.

Wird die Base mit überschüssigem Jodäthyl einige Zeit auf 100° erhitzt, so entsteht Dimethyldiäthylammoniumjodür $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NJ}$ (über dasselbe siehe weiter unten). Das isomere Aethylamin würde bei gleicher Behandlung Teträthylammoniumjodür $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ geliefert haben.

Trimethylamin.

Zusammensetzung: $\text{C}_3\text{H}_9\text{N} = \left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right\} \text{N}$. Mit dem Trimethylamin, einer tertiären Base, sind drei später zu beschreibende Basen, das Aethylmethylamin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$ und die beiden Propylamine, $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}$ isomer.

Das Trimethylamin kommt in der Natur sehr häufig vor und wurde früher von vielen Beobachtern ¹⁾ mit Propylamin verwechselt. Aus dem Pflanzenreich sind folgende Vorkommnisse zu verzeichnen: In den Blättern von *Chenopodium vulvaria*, in den Blüten von *Crataegus monogyna*,

¹⁾ Vergl. Werthheim, Jahresber. d. Chem. 1851, 480, Dessaignes, daselbst S. 481, Wittstein, daselbst 1854, S. 479 etc.

Sorbus aucuparia, Pyrus communis, in den Blüten und Knospen von Crataegus oxyacantha, im Saft der Runkelrübenblätter, in der Arnica montana, in den Samen von Fagus sylvatica, im Mutterkorn (*Secale cornutum*), im Weizenbrand. Bei der Fäulniss pflanzlicher Producte, der Hefe, des Mehls ist das Auftreten von Trimethylamin beobachtet. — Auch im thierischen Organismus ist die Base öfters beobachtet worden, z. B. im Kalbsblut, menschlichen Urin, Leberthran, jedoch in höchst geringen Mengen. Besonders wichtig, auch für die Darstellung, ist das reichliche Vorkommen in der Häringslake. —

Das reine Trimethylamin ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem ammoniakalischem, fischartigem Geruch, welche bei 9,3° siedet (nach Winkles bei 4° bis 5°). Die Löslichkeit in Wasser, wie Alkohol, ist sehr bedeutend ¹⁾. Die Base ist, selbst mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt, brennbar. — Das gasförmige Trimethylamin wird durch elektrische Funken langsam unter Ausscheidung eines braunen Theers zersetzt.

Das Trimethylamin zeigt stark alkalische Reaction und besitzt die Eigenschaften einer starken Base, welche wohl charakterisirte Salze bildet.

Trimethylamin entsteht zuweilen bei der Destillation thierischer oder pflanzlicher Stoffe. So ist es im Knochenöl (*oleum Dippelii*) vorhanden, entsteht beim Erhitzen von Codein mit überschüssigem Natronkalk, von Narkotin mit Kali oder Natron. Auch im Steinkohlentheeröl ist seine Anwesenheit wahrscheinlich gemacht.

Darstellung von Trimethylamin. Zur Gewinnung grösserer Mengen der reinen Base hat Hofmann zuerst den Weg gewiesen. Aus dem S. 7 über die Trennung der durch Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak entstehenden Basen geht die Darstellungsweise zur Genüge hervor. — Um das Trimethylamin aus Häringslake ²⁾ zu gewinnen, wird dieselbe mit überschüssigem Aetzkalk gemengt der Destillation mittelst Dampf unterworfen. Die viel Ammoniak enthaltenden Dämpfe werden, gut gekühlt, in Wasser aufgefangen; die Lösung wird nach dem Sättigen mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand, welcher wesentlich aus Salmiak und salzsaurem Trimethylamin (nebst kleinen Mengen von salzsaurem Methylamin) besteht, wird mit absolutem Alkohol behandelt, welcher Salmiak nicht löst. Die abgedampfte weingeistige Lösung liefert bei der Destillation mit Aetzkalk wesentlich Trimethylamin (die geringen Mengen Methylamin lassen sich am besten durch Behandeln des Destillats mit Oxalsäureäther entfernen).

Die weiter unten beschriebene Ammoniumbase, das Tetramethyl-

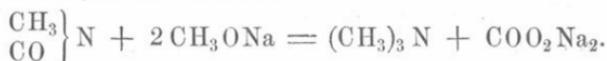
¹⁾ Trimethylamin in Lösung wird neuerdings unter der Bezeichnung, Propylamin, als den Puls verlangsamendes Heilmittel gebraucht.

²⁾ Winkles und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 93, 321.

ammoniumoxydhydrat, kann zur Darstellung von reinem Trimethylamin dienen, da dasselbe im Sinne folgender Gleichung beim Erhitzen zerfällt:



Eine eigenthümliche Bildungsweise der Base hat Saenz Diez¹⁾ beobachtet, als er Jodmethyl auf weingeistiges Aldehydammoniak längere Zeit bei 100° einwirken liess. — Analog der Entstehung von Triäthylamin (siehe dieses) ist die von Trimethylamin aus Cyansäuremethyläther und Natriummethylat zu erwarten:



Zersetzungen des Trimethylamins. Die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, ist nicht studirt worden. Cyangas bewirkt starke Bräunung unter Bildung eines dunkeln Niederschlags (welcher vielleicht ein Additionsproduct darstellt). — Cyansäureäther verändern das Trimethylamin, wie überhaupt tertiäre Basen nicht. Man war berechtigt, die Bildung vierfach substituirtter Harnstoffe zu erwarten. Die Ursache liegt jedenfalls in dem Umstande, dass kein substituirtbares, typisches Wasserstoffatom vorhanden ist.

Durch Einwirkung von Aethylenbromid sowie von Methylenjodid auf Trimethylamin entstehen durch directe Addition Körper, welche weiter unten beschrieben sind. Die durch Vereinigung von Trimethylamin mit Glycolchlorhydrin, Monochloressigsäure, Monochlorhydrin des Glycerins entstehenden Körper sind ebenfalls später abgehandelt. Ganz analog diesen Chlorverbindungen verhalten sich die Jodide, resp. Bromide von einatomigen Alkoholradicalen.

Salze des Trimethylamins.

Salzsaures Trimethylamin, $\left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right)_3 \text{NCl}$, bildet eine zerfliessliche weisse Krystallmasse. — Salzsaures Trimethylamin-Platinchlorid, $\left(\left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right)_3 \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisirt in wohl ausgebildeten orangefarbenen Octaedern. — Auch mit Palladiumchlorür bildet salzsaures Trimethylamin ein gut krystallisirendes Salz.

Durch Verdunsten einer gemischten Lösung von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Trimethylamin scheiden sich farblose, dem Kalialaun gleichende Krystalle von Trimethylaminalaun aus, welche auch denselben Wassergehalt besitzen, wie jener. Ihre Zusammensetzung

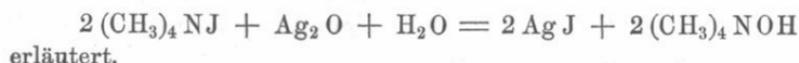
ist $\left(\begin{array}{l} \text{Al}''' \\ \text{H} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right)_3 \text{N} \left. \right\} \text{S}_2\text{O}_8 + 12 \text{H}_2\text{O}$. Das Salz schmilzt bei 100°, verliert bei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 301.

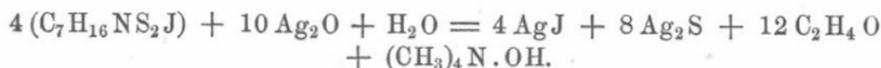
120° unter Aufblähen Krystallwasser, schmeckt süßlich zusammenziehend und riecht nach Häringen.

Tetramethylammoniumverbindungen.

Jodmethyl vereinigt sich unter starker Wärmeentwicklung mit wasserfreiem, ruhiger mit alkoholischem Trimethylamin zu Tetramethylammoniumjodür¹⁾, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$. Dieses Salz, welches auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak (siehe S. 7) als Hauptproduct gewonnen wird, dient zur Darstellung der in diese Reihe gehörenden von Hofmann entdeckten Ammoniumbase, des Tetramethylammoniumoxydhydrats, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. Dasselbe entsteht durch Digeriren der wässrigen Lösung des Jodürs mit frisch gefälltem Silberoxyd; unter Ausscheidung von Jodsilber nimmt die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaction an. Wird das zugesetzte Silberoxyd nicht mehr verändert, so filtrirt man ab und concentrirt das Filtrat durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure. Es bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die Entstehung der Base wird durch die Gleichung:



Das Tetramethylammoniumoxydhydrat bildet sich auch bei der Behandlung von Jodmethylthialdin²⁾ mit Silberoxyd. Die complicirte Reaction findet vielleicht in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



In der That ist die Bildung von Jod- und Schwefelsilber, sowie Aldehyd constatirt.

Ihren sämtlichen Reactionen und ihrer Bildungsweise aus dem Jodür nach verhält die Base sich ganz analog der Kali- oder Natronlauge: sie fällt ebenso die Metallsalzlösungen, bildet unter Ausscheidung von Wasser mit den Säuren leicht Salze, wirkt stark ätzend auf die Epidermis, verseift die Fette u. s. w. Aus ihren Salzen wird sie durch concentrirte Kali- oder Natronlauge selbst in der Siedehitze nicht abgeschieden, zeigt also die stärksten basischen Eigenschaften.

Die freie Base kann nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden; sie spaltet sich in Trimethylamin und Methylalkohol nach der Gleichung:



¹⁾ Winkles, Ann. Chem. Pharm. 93, 327.

²⁾ Hofmann, Jahresber. der Chemie 1857, S. 379.

Die Reaction ist besonders deshalb von Interesse, weil man nach Analogie der Spaltung der homologen Ammoniumbasen einen andern Verlauf erwarten konnte. Das Teträthylammoniumoxydhydrat z. B. zerfällt im Sinne folgender Gleichung:



statt Aethylalkohols entsteht also Aethylen und Wasser. — Die Ammoniumbasen liefern somit ein Mittel, wieder rückwärts zu den tertiären Basen zu gelangen.

Tetramethylammoniumsalze. Das salpetersaure Tetramethylammonium krystallisirt in schönen langen Nadeln. Tetramethylammoniumchlorür, $(CH_3)_4NCl$, bildet zerfliessliche, wahrscheinlich reguläre Krystalle. Tetramethylammoniumchlorür-Platinchlorid, $[(CH_3)_4NCl]_2.PtCl_4$ krystallisirt in tieforange gelben Octaedern, welche durch öfteres Lösen in Wasser ihre Zusammensetzung ändern.

Tetramethylammoniumjodür, $(CH_3)_4NJ$, wird sofort in reinem Zustande gewonnen durch Vereinigung von Jodmethyl mit Trimethylamin, nachdem das überschüssige Jodmethyl verjagt und das Salz einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt ist. Es bildet blendend weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol kaum löslich, in Aether total unlöslich sind. Die wässrige Lösung reagirt neutral, schmeckt jedoch intensiv bitter. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und zerfällt bei höherer Temperatur in Trimethylamin und Jodmethyl, welche sich bei dem Erkalten wieder vereinigen, es zeigt also ein dem Salmiak analoges Verhalten. —

Polyjodide (resp. Polychloride). Das Tetramethylammoniumjodür hat die Eigenschaft, noch Jod oder Chlor aufzunehmen und krystallinische, leicht zerfallende Verbindungen zu bilden.

Tetramethylammoniumtrijodid, $(CH_3)_4NJ.J_2$, entsteht neben dem Pentajodid (s. unten), welches zuerst auskrystallisirt, durch Eintragen von alkoholischer Jodlösung in eine mit Weingeist versetzte wässrige Lösung des Tetramethylammoniumjodürs. Die späteren Krystallisationen enthalten beide Jodide, welche mechanisch zu trennen sind. Das Trijodid bildet dunkelviolette, stark glänzende rhombische Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 80° . — Beim Erwärmen mit Silberoxyd entsteht neben Tetramethylammoniumoxydhydrat das jodsaure Salz desselben. —

Das Pentajodid, $(CH_3)_4NJ.J_4$, erhält man auf oben angegebene Weise in kleinen metallglänzenden monoklinischen Tafeln von grüngrauer Farbe; sie schmelzen bei 120° . Beim Kochen mit Wasser erfolgt Rückbildung des Jodürs. Durch Erwärmen mit Silberoxyd wird das Pentajodid in gleicher Weise, wie das Trijodid zersetzt. Kalilauge löst dasselbe unter Bildung von Jodür, Jodkalium und jodsaurem Kali; aus der Lösung wird jedoch durch Säuren wieder Pentajodid gefällt. Die

4 Jodatome sind nur locker gebunden; mit unterschwefligsaurem Natron ist genaue Bestimmung durch Titirung möglich.

Durch Uebergiessen des Pentajodids oder Fällen seiner concentrirten alkoholischen Lösung mit starkem wässrigem Ammoniak, erhält man eine braunschwarze, durch Reibung, Stoss oder Erhitzen über 100° (bei etwa 122°) explodirende Verbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Weingeist, geht durch vorsichtiges Erhitzen in Pentajodid über und erleidet durch Kalilauge, Salzsäure, Schwefelwasserstoff Zersetzung. Die Analysen führen auf die Formel: $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_3 + \text{NHJ}_2$. —

Das Pentajodid entsteht auch durch Behandeln von feuchtem Jodstickstoff (aus starker alkoholischer Jodlösung mit dem 3- bis 4fachen Volumen wässrigen Ammoniaks dargestellt) mit überschüssigem Jodmethyl neben Jodoform und andern Producten. War noch Ammoniak zugegen, so bildet sich eine eigenthümliche Doppelverbindung des Jodürs mit Jodoform, welche die Zusammensetzung: $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} + 2\text{CJ}_3\text{H}$ besitzt. Derselbe Körper krystallisirt aus einer mit Jodmethyl versetzten alkoholischen Lösung von Jodoform und Ammoniak in schwefelgelben Nadeln, welche sich in Wasser und Aether gar nicht, in absolutem Alkohol schwer lösen. Sie riechen nach Jodoform und schmecken süß gewürzhaft.

Von Verbindungen des Tetramethylammoniumjodürs mit Chlor sind drei beschrieben, ein Tetra-, Tri- und Dichlorid. Das Tetramethylammoniumjodür-Tetrachlorid, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}.\text{Cl}_4$ entsteht durch Zersetzen einer Lösung von jodsaurem Tetramethylammonium mit verdünnter Salzsäure; beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich als sehr lockere, citronengelbe Substanz ab, welche stark nach Chlorjod riecht. Das erwähnte jodsaure Salz erhält man aus dem Trijodid mittelst Silberoxyds (s. S. 19) und durch Sättigen des Filtrats mit Jodsäure.

Das Tetramethylammoniumjodürtrichlorid, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}.\text{Cl}_3$, bildet sich durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Jodür; vorübergehend scheidet sich Pentajodid aus, welches später verschwindet. Die farblose Flüssigkeit scheidet beim Verdampfen einen dem Tetrachlorid sehr ähnlichen Körper aus, welcher obige Zusammensetzung besitzen soll. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von Dreifachchlorjod auf Tetramethylammoniumchlorür. Nicht unwahrscheinlich ist, dass das Trichlorid keine selbständige Verbindung, sondern eine Vereinigung eines Molecüls Tetrachlorid mit einem Molecül Dichlorid ist. Letzteres, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}.\text{Cl}_2$, entsteht in der That durch Behandeln des Trichlorids mit heissem Wasser; beim Erkalten der Lösung setzt sich dasselbe in glänzenden, gelben, federartig gruppirten Krystallen des quadratischen Systems ab. Durch öfteres Lösen in Wasser erleiden dieselben weitere Zersetzung.

Das Tetramethylammoniumjodür bildet mit Quecksilberjodid zwei Doppelsalze. Das eine, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}.\text{HgJ}_2$, durch Schütteln des Trijodids mit metallischem Quecksilber oder Behandeln von Quecksilberjodid mit einer heissen alkoholischen Lösung von Jodür zu erhalten, krystallisirt

in kleinen hellgelben Prismen. Das andere, $[(\text{CH}_3)_4\text{NJ}] \cdot 3\text{HgJ}_2$, kann aus dem erstern durch weiteres Zufügen von Quecksilberjodid, sowie durch Schütteln des Pentajodids mit Quecksilber dargestellt werden; es bildet citronengelbe, wachsglänzende Schuppen, welche durch längere Behandlung mit Quecksilber wieder in das erste Doppelsalz übergeführt werden können.

Jodtetramethylammoniumjodür, $(\text{CH}_2\text{J})(\text{CH}_3)_3\text{NJ}$, entsteht durch directe Addition von Trimethylamin zu Methylenjodid als ein in Nadeln krystallisirender Körper. Die beiden Jodatome sind ungleich stark gebunden, wie sich beim Behandeln des Salzes mit Silberoxyd zeigt; in der Kälte entfernt dasselbe nämlich nur das extraradicale Jod, in der Wärme beide Atome und substituirt an deren Stelle die Hydroxylgruppe. Im ersten Falle bildet sich die Base, $(\text{CH}_2\text{J})(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$, Jodtetramethylammoniumoxydhydrat, im anderen das Oxytetramethylammoniumoxydhydrat, $[\text{CH}_2(\text{OH})](\text{CH}_3)_3\text{NOH}$. Beide Basen liefern mit Leichtigkeit Salze; die chlorwasserstoffsauen bilden mit Platinchlorid gut krystallisirende Verbindungen; die aus der ersteren Base entstehende krystallisirt in Tafeln, das der anderen entsprechende Doppelsalz in grossen Octaedern. — Vergleicht man das Verhalten des Jodtetramethylammoniumjodürs mit der weiter unten beschriebenen analogen Bromäthylverbindung, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBr}$, so begegnet man einem interessanten Unterschied. Durch Silberoxyd werden ebenfalls beide Bromatome eliminirt, jedoch das eine (intraradicale) zugleich mit einem Wasserstoffatom, so dass eine Vinylbase entsteht, $(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NOH}$. Nach Analogie hätte man also eine Methenylverbindung $(\text{CH})(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$ erwarten sollen.

Aethyl-amine und ammoniumbasen.

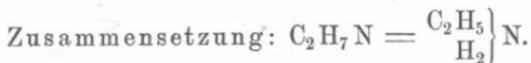
Die Aethyl enthaltenden Stickstoffbasen sind von allen analogen Verbindungen der Fettsäurereihe am sorgfältigsten erforscht. Das Aethylamin wurde von Wurtz¹⁾ und bald nach ihm von Hofmann²⁾ entdeckt. Letzterer lehrte Di- und Triäthylamin, sowie die Teträthylammoniumverbindungen kennen.

1) Ann. Chem. Pharm. 71, 326; 76, 317.

2) Ann. Chem. Pharm. 74, 117; 78, 253.

Aethylamin.

(Syn. Aethylamid, Aethyliaque, Aethamine).

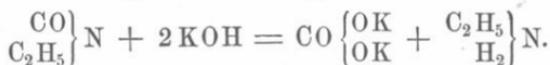


Eigenschaften. Das Aethylamin ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche ammoniakalisch riecht und stark alkalisch reagirt; es siedet bei 18,7°. Zum Erstarren konnte dasselbe unter keinen Umständen gebracht werden. Das specifische Gewicht beträgt 0,6964 bei 8° (Wurtz); die Dampfdichte wurde zu 1,576 bestimmt (berechnet 1,56).

Mit Wasser mischt sich Aethylamin in allen Verhältnissen unter Wärmeentwicklung zu einer dicklichen Flüssigkeit. — An einer Kerze entzündet brennt Aethylamin mit gelblicher Flamme.

Wird dasselbe durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, so wird es vollständig zersetzt; Blausäure, Ammoniak und Wasserstoff entstehen neben geringen Mengen Stickstoff und einem Kohlenwasserstoff. Eine Reihe starker elektrischer Funken zerlegen das gasförmige Aethylamin in Stickstoff und eine theerartige Substanz. — Das in Wasser gelöste Aethylamin ist durch stark basische Eigenschaften ausgezeichnet; es treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus.

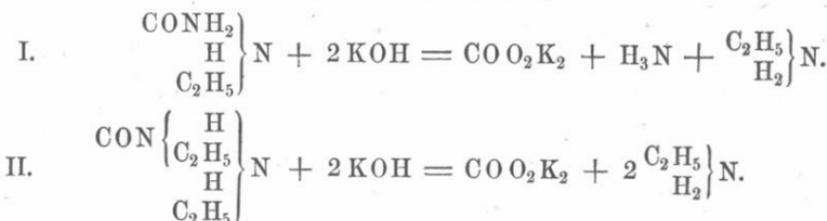
Darstellung und Entstehungsweisen. Das Aethylamin wurde zuerst aus dem cyansauren Aethyläther mittelst Kali erhalten. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:



Das bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali (s. dies Lehrbuch I, 177) gewonnene Rohproduct wird unter Abkühlung mit concentrirter Kalilauge in einem Destillationsapparate zusammengebracht. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaction wird später durch Erwärmen unterstützt, und dieses fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt trocken ist. Man fängt die übergelenden Dämpfe in Salzsäure auf und erhitzt die zur Trockne verdampfte Lösung zur Darstellung der wasserfreien Base in gleicher Weise mit Aetzkalk, wie bei Methylamin beschrieben wurde. Das trockne Aethylamin kann in einer stark abgekühlten U-Röhre condensirt werden.

Auch aus dem cyanursauren Aethyläther kann die Base bereitet werden. Jedoch verläuft diese Reaction nicht so glatt, wie die erstere, da mehrere Zwischenproducte auftreten, von denen zwei genauer untersucht sind. Ihre Zusammensetzung, welche durch die Formeln $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ und $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ ausgedrückt wird, lässt annehmen, dass der eine Körper Triäthylbiuret, der andere Diäthylcyanursäure ist.

Im Princip ähnlich mit der Entstehung aus Cyan- resp. Cyanursäureäther ist die aus Aethyl-¹⁾ und dem einen Diäthylharnstoff²⁾. Beide liefern beim Kochen mit Kalilauge Aethylamin, der erstere neben Ammoniak, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Nach Hofmann³⁾ bedient man sich zur Darstellung von Aethylamin des Bromäthyls, welches man auf alkoholisches (oder auch wässriges) Ammoniak bei erhöhter Temperatur im geschlossenen Rohr einwirken lässt.

Werden statt des Bromäthyls Jod- oder Chloräthyl angewandt, so scheint die Reaction complicirter zu verlaufen, indem reichliche Mengen höher äthylirter Basen entstehen. Zur Trennung derselben bedient man sich am besten des Oxalsäureäthyläthers⁴⁾.

Man verfährt nach Hofmann⁵⁾ folgendermaassen: Der Röhreninhalt, welcher aus den Jodüren oder Bromüren des Ammoniums, Mono-, Di-, Tri- und Teträthylammoniums besteht, wird nach dem Filtriren und Eindampfen mit concentrirter Natronlauge versetzt. Das Gemenge der Basen wird von der Salzlösung mittelst Scheidetrichter getrennt und mit Aetzkali oder Natron gut getrocknet. Man lässt nun wasserfreien Oxalsäureäther tropfenweise zu den Basen treten und sorgt, da sich das Gemenge stark erwärmt, durch Rückflusskühler dafür, dass man keinen Verlust an Basen erleide; auf 2 Theile der letzteren lässt man etwa 3 Theile des Aethers zufließen. Triäthylamin wird nicht verändert. Um die Zersetzung zu vollenden, wird das Ganze am besten in einem Autoclaven längere Zeit im Wasserbade erwärmt, und dann erst Triäthylamin und der entstandene Alkohol abdestillirt. Der breiartige Rückstand, welcher aus Diäthyl-oxamid, $\text{C}_2\text{O}_2 \left(\text{N} \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \right)_2$ und Diäthylloxaminsäureäther, $\text{C}_2\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{N} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$, besteht, wird nun in eine Kältemischung gebracht und auf einem Leinwandfilter abgepresst. Der feste Rückstand liefert nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser reines Diäthylloxamid. Die abgepresste Flüssigkeit enthält noch höchst geringe Mengen Alkohol, Triäthylamin

1) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 76, 317.

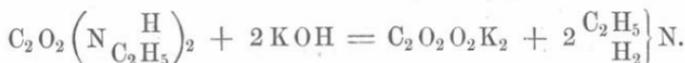
2) Habich und Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 105, 395.

3) Ann. Chem. Pharm. 74, 117.

4) Eine Scheidung der Basen durch fractionirte Destillation ist, obwohl ihre Siedepunkte weit auseinander liegen, nicht möglich; ja man hat gefunden, dass das am wenigsten flüchtige Triäthylamin fast vollständig mit dem ersten Destillat übergeht.

5) Jahresber. d. Chem. 1861, S. 494. — Berl. chem. Ges. 3, 109 und 776.

und Spuren von Diäthylamid, ist wesentlich Diäthyloxaminsäure-Aethyläther, welcher durch Rectification als eine bei 250⁰ bis 254⁰ siedende Flüssigkeit erhalten wird. Aus dem Diäthylamid wird durch Destillation mit Kali oder Kalk das reine Aethylamin gewonnen:



Nach Wöhler und Dünhaupt¹⁾ bildet sich wesentlich Aethylamin, wenn man in ein zum gelinden Sieden erhitztes Gemenge von Jodäthyl und absolutem Alkohol (zu gleichen Volumen) trockenes Ammoniak leitet; das Gefäss muss mit einem Kühlrohr verbunden sein. Nach dem Erkalten sättigt man mit Ammoniak und lässt die Flüssigkeit so lange verschlossen stehen, bis durch Wasser keine Trübung hervorgebracht wird, dampft dann zur Trockne und destillirt mit Kali.

Fast immer wurde früher Jod- oder Bromäthyl zur Darstellung des Aethylamins und der Aethylbasen verwandt. Schon vor längerer Zeit hatte Stas die Bildung schöner Krystalle von salzsaurem Aethylamin beobachtet, als er eine ätherische Ammonlösung und Chloräthyl in verschlossenen Gefässen langsam auf einander einwirken liess und die Mischung öfter den Sonnenstrahlen aussetzte. — Nach Groves²⁾ erhält man durch siebenstündiges Erhitzen von 1 Volumen Chloräthyl mit 3 Volumen starker alkoholischer Ammoniaklösung auf 100⁰ vorzugsweise chlorwasserstoffsäures Aethylamin.

Hofmann³⁾ hat neuerdings die bei der Chloralfabrikation reichlich abfallenden Nebenproducte, welche viel Chloräthyl enthalten, mit Erfolg zur Darstellung von Aethylbasen im Grossen verwerthet. Die angewandte Flüssigkeit war farblos, in Wasser unlöslich, und destillirte zwischen 17⁰ und 50⁰ über. 500 Cc derselben werden mit dem dreifachen Volumen starken alkoholischen Ammoniaks in einem etwa 5 Liter fassenden, schmiedeeisernen Digestor, eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Das Rohproduct wird wesentlich ebenso behandelt, wie das durch Jod oder Bromäthyl gewonnene (vergl. S. 23). Zur Trennung der Basen, von denen Diäthylamin am reichlichsten gebildet zu werden scheint, wird das oben beschriebene Verfahren mit Oxalsäureäther angewandt. Aus 5 Liter des Nebenproductes können auf diese Weise 1¹/₂ Liter der wasserfreien Basen erhalten werden.

Auch der salpetersaure Aethyläther⁴⁾ kann zur Darstellung von Aethylbasen dienen. Man erhitzt im geschlossenen Rohre 1 Volumen desselben mit 3 Volumen gesättigten alkoholischen Ammoniaks auf 100⁰ (12 Stunden lang). Das Product wird nach dem Eindampfen mit Kali

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 86, 374.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1860, 390.

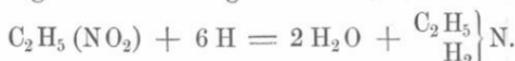
³⁾ Berl. chem. Ges. 3, 109.

⁴⁾ Juncadella, Ann. Chem. Pharm. 110, 254; C. Lea, Jahresber. 1861, 493; Heintz, daselbst 1863, 408. Clermont hat Aethylamin aus phosphorsaurem Aethyläther und weingeistigem Ammoniak dargestellt.

destillirt; die entweichenden Basen können dann nach der Hofmann'schen Methode geschieden werden. — Noch ein anderes, von Carey Lea ¹⁾ angegebenes Verfahren zur Trennung derselben sei hier mitgetheilt: Die gemischten Basen fängt man in verdünnter Schwefelsäure auf, behandelt die scharf (bei 120°) getrockneten schwefelsauren Salze mit absolutem Alkohol, welcher das Ammonsalz nicht löst. Aus dem Rückstand der weingeistigen Lösung werden die Basen durch Kali gewonnen; die wässrige Lösung derselben sättigt man mit krystallisirter Pikrinsäure und gewinnt die mit sehr verschiedener Löslichkeit begabten Pikrate durch fractionirte Krystallisation. Das Triäthylaminsalz schießt zuerst in gelben Nadeln an; das Filtrat liefert beim Verdunsten bräunliche Prismen von pikrinsaurem Aethylamin, während aus der übrigen Flüssigkeit sich das strahlig krystallisirende Diäthylaminsalz abscheidet.

Die übrigen Bildungsweisen des Aethylamins sind zum grössten Theil theoretisch interessant, eignen sich jedoch nicht zur Darstellung grösserer Mengen, weil entweder die Muttersubstanzen zu schwer zu beschaffen sind oder die Ausbeute sehr gering ist.

Analog der Reduction von Nitrocarbol (s. S. 7) zu Methylamin entsteht aus dem von V. Meyer und Stüber entdeckten Nitroäthan, $C_2H_5(NO_2)$, durch nascirenden Wasserstoff Aethylamin ²⁾. Die Reaction geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:

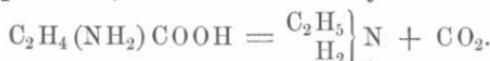


Man muss, um sofort ein reines Product zu erhalten, für einen ruhigen Verlauf der Einwirkung Sorge tragen; dann ist die Ausbeute vortrefflich. — Entsprechend dem Verhalten der Blausäure zu nascirendem Wasserstoff wird Acetonitril ³⁾ durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure in Aethylamin umgewandelt:



Man wendet zweckmässig den bei Methylamin S. 8 beschriebenen Apparat an und destillirt das Rohproduct direct mit Aetzkalk. Die Ausbeute beträgt nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ des angewandten Nitrils ⁴⁾.

Wie aus Glycocoll Methylamin, so entsteht aus dem homologen Alanin ⁵⁾ (Amidopropionsäure) durch Erhitzen Aethylamin neben Kohlensäure:

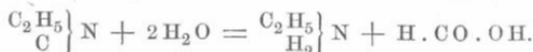


¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1861, 493.

²⁾ Berl. chem. Ges. 5, 393.

³⁾ Mendius, Ann. Chem. Pharm. 121, 142. Siersch, daselbst 144, 137.

⁴⁾ Das dem Propionitril isomere Aethylcyanür, C_2H_5NC , zerfällt durch verdünnte Säuren in Aethylamin und Ameisensäure nach der Gleichung:



⁵⁾ Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 101, 297.

Wird Salmiak mit Alkohol auf 260° und höher, oder ätherschwefelsaurer Baryt mit alkoholischem Ammoniak auf 250° erhitzt ¹⁾, so bilden sich Salze von äthylirten Basen, vorwiegend von Aethylamin.

Strecker ²⁾ erhielt das Aethylamin durch Zersetzung des äthaminschwefelsauren Ammoniaks (s. dies Lehrbuch I, 987) mit Kali. Die Ausbeute bei diesem ziemlich einfachen Verfahren ist nicht ergiebig.

Endlich sei noch die Entstehung der Base aus weissem Präcipitat, HgH_2NCl , durch Erhitzen mit Jodäthyl erwähnt ³⁾; hierbei bilden sich jedoch ebenfalls die höher äthylirten Basen.

Ein natürliches Vorkommen des Aethylamins ist bisher nicht constatirt worden, dagegen ist dasselbe als Fäulniss- und Destillationsproduct pflanzlicher, wie thierischer Stoffe ⁴⁾ beobachtet worden. Seine Gegenwart im Steinkohlentheer, Knochenöl, sowie in den Producten der Destillation des Torfes ist nachgewiesen. Ferner tritt die Base bei Fäulniss ⁵⁾ von Weizenmehl, Hefe u. s. w. auf.

Chemisches Verhalten und Umwandlungen des Aethylamins. In dem Verhalten des Aethylamins zu den Lösungen von Salzen tritt überall die vollkommenste Analogie mit dem Ammoniak hervor, wenn auch dieses geringere basische Eigenschaften besitzt. Unterschiede zeigen sich in der Löslichkeit resp. Unlöslichkeit der entstandenen Niederschläge. Die in Cadmium- Nickel- und Cobaltlösungen erzeugten Fällungen sind in überschüssigem Aethylamin nicht löslich, der Kupferniederschlag nur schwer, dagegen die in Zinnchlorid, Zink- und Thonerdesalzen hervorgebrachten Fällungen im Ueberschuss leicht löslich. Mit Erfolg ist der letztere Umstand für die quantitative Trennung von Eisenoxydhydrat und Thonerde verwerthet worden.

Die in Gold- und Silberlösungen entstandenen Niederschläge verhalten sich in ihrem Aussehen und ihrer Löslichkeit, wie die Ammoniakfällungen, jedoch erhält man keine dem Knallgold oder Knallsilber entsprechenden explosiven Verbindungen.

Mit Platinchlorür liefert Aethylamin, wie das Methylamin, Körper, welche eine den Platinbasen analoge Zusammensetzung haben.

Wird Aethylamin mit Platinchlorür vermischt, so erfolgt Vereinigung unter starker Wärmeentwicklung; ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver scheidet sich ab, welches dem Magnus'schen Salz entspricht, $\text{Pt} \left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \text{NCl} \bigg)_2$. Durch Erwärmen desselben mit überschüssigem Aethylamin löst es sich (unter Hinterlassung eines schwarzen explosiven

¹⁾ Berthelot, Ann. Chem. Pharm. **83**, 109.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **75**, 50. Vergl. auch E. Meyer, J. pr. Chem. **68**, 279.

³⁾ Sonnenschein, Ann. Chem. Pharm. **101**, 20.

⁴⁾ Vergl. Anderson, Ann. Chem. Pharm. **80**, 53. Vohl, daselbst **109**, 197.

⁵⁾ Sullivan, Jahresber. d. Chem. 1858, 230. J. pr. Chem. **71**, 471.

Pulvers) und geht in eine dem Reiset'schen Salz analoge Verbindung, $\text{Pt} \left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{N} \right)_4 \text{Cl}_2$ über, welche beim Verdunsten schöne, in Alkohol und Wasser lösliche Prismen bildet. Das schwefelsaure Salz, $\text{SO}_2 \text{O}_2 \text{Pt} \left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{N} \right)_4$, wird durch Digeriren mit schwefelsaurem Silber in voluminösen Krystallen erhalten.

Durch Einwirkung von Aethylamin auf Palladiumchlorür entstehen Körper, denen ohne Zweifel die entsprechende Zusammensetzung zukommt. Durch Fällen einer Palladiumchlorürlösung mit Aethylamin erhält man einen röthlichgelben, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung: $\text{Pd} \left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{N} \text{Cl} \right)_2$. Derselbe geht beim Verdunsten seiner mit Aethylamin versetzten Lösung in die Verbindung $\text{Pd} \left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{N} \right)_4 \text{Cl}_2$ über, welche in farblosen Prismen krystallisirt.

Aethylamin zersetzt die Aether organischer Säuren in ganz analoger Weise, wie Ammoniak. Essigäther liefert Aethylacetamid nach der Gleichung: $(\text{CH}_3) \text{COOC}_2\text{H}_5 + \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \text{N} = \text{CH}_3 \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{OH}$;

mit Oxaläther entsteht das öfter genannte Diäthylamid, aus dem orthoameisensauren Aethyläther durch Erhitzen im geschlossenen Rohre ameisensaures Aethylamin (entsprechend der Bildung von ameisensaurem Ammoniak bei Anwendung von Ammoniak).

Die Einwirkung anderer Körper auf Aethylamin ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Kräftige Oxydationsmittel zersetzen dasselbe vollständig. Durch Erhitzen mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure ¹⁾ wird neben Stickstoff und Wasser Aldehyd und Essigsäure erhalten. — Wird Aethylamin mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Jodwasserstoff ²⁾ im geschlossenen Rohre auf 270° bis 280° erhitzt, so wird ein Zerfallen in Ammoniak und Aethylwasserstoff bewirkt (vergl. das Verhalten des Methylamins, S. 10).

Chlor, Brom und Jod wirken lebhaft auf Aethylamin unter Bildung von Substitutionsproducten ein, von denen das durch Chlor entstehende rein dargestellt ist.

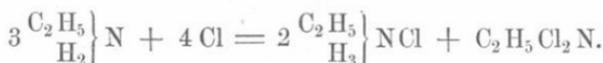
Dichloräthylamin ³⁾, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$. Leitet man Chlorgas in Aethylamin, so ist die Reaction sehr heftig und tief eingreifend. Um dieselbe zu mässigen, lässt man Chlor in den oberen Theil einer unten verengten und geschlossenen Röhre treten, in welcher eine verdünnte Lösung von Aethylamin enthalten ist; man sorgt durch Eintauchen in schmelzendes

¹⁾ Wanklyn und Chapmann, Jahresber. d. Chem. 1866, 281.

²⁾ Berthelot, Jahresber. d. Chem. 1867, 345.

³⁾ Wurtz, Jahresber. d. Chem. 1850, 447.

Eis für gute Abkühlung. Neben salzsaurem Aethylamin bildet sich das Dichloräthylamin, welches in Oeltropfen zu Boden sinkt und sich so der weiteren Einwirkung des Chlors entzieht. Die Reaction vollzieht sich also im Sinne folgender Gleichung:



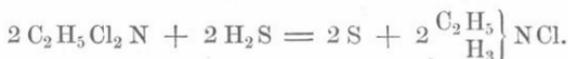
Das Dichloräthylamin ist nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium eine hellgelbe Flüssigkeit von stechendem, zu Thränen reizendem Geruch, deren Siedepunkt bei 91° liegt. Wird der Dampf derselben zu stark erhitzt, so zersetzt er sich unter Detonation. — An feuchter Luft geht das Dichloräthylamin partiell in salzsaures Aethylamin über. Der Körper ist ohne alle basischen Eigenschaften; die des Aethylamins sind also durch Eintritt von zwei Chloratomen vernichtet. Die Reactionen der Verbindung geben keinen bestimmten Aufschluss über die Constitution derselben. Wurtz stellt die Formel $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \text{N}$ als rationelle auf; er begründet dieselbe mit dem vollständigen Fehlen des basischen Charakters.

Das Verhalten des Körpers gegen Kali scheint nicht für eine Gleichwerthigkeit beider Chloratome zu sprechen. Wesentlich verläuft zwar die Reaction nach der Gleichung:



immer bildet sich jedoch neben essigsauerm Kali, Chlorkalium und Ammoniak ein chlorhaltiges Gas und ein Oel von üblem Geruch. Auch durch salpetersaures Silber wird nur ein Theil des Chlors gefällt (etwa $\frac{3}{4}$).

Leitet man Schwefelwasserstoff zu Dichloräthylamin, so entsteht unter Schwefelabscheidung salzsaures Aethylamin:



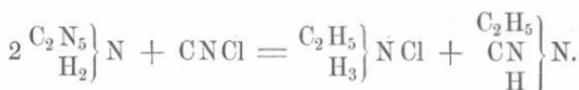
Durch Erhitzen mit Aethyläther (im geschlossenen Rohr) findet Bildung von salzsaurem Aethylamin, Aldehyd und zweifachgechlortem Aether statt. — Durch längere Einwirkung von Chlor auf den Körper entsteht schliesslich der Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6 .

Mit Brom scheint die Reaction ganz analog zu verlaufen, jedoch ist das Product, ein gelbes Oel, nicht näher untersucht worden.

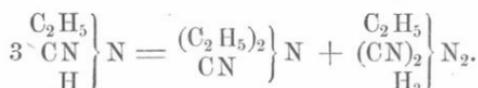
Durch Zusatz von Jod zu wässrigem Aethylamin erhält man eine dicke schwarze Flüssigkeit, aus welcher durch Schütteln mit Aether Dijodäthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}_2\text{N}$, als schwarzblaue Flüssigkeit zu gewinnen ist, wenn auch nicht in völlig reinem Zustande. Dasselbe kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Kali scheint in anderer Weise darauf einzuwirken, als auf Dichloräthylamin.

Ein Product, in welchem Cyan an Stelle von Wasserstoff im Aethylamin eingetreten ist, erhält man durch Einleiten von gasförmigem Chlor-

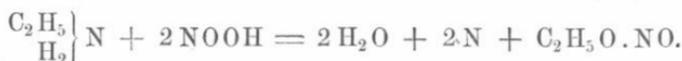
cyan in eine ätherische Lösung von Aethylamin¹⁾. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Das entstehende Aethylcyanamid, eine dem Colophonium ähnliche Masse, von schwach basischen Eigenschaften, geht durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Eindampfen in das polymere Triäthylmelamin, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_3$, über, welches gut krystallisirt. Beim Erhitzen auf 200° spaltet sich das Aethylcyanamid in Diäthylcyanamid und Aethyl-dicyandiamid wahrscheinlich nach der Gleichung:



Durch Einwirkung salpetriger Säure²⁾ auf Aethylamin zerfällt dasselbe, wie die andern primären Amine, in Wasser, Stickstoff und salpetrig-sauren Aethyläther:



Anders verläuft die Zersetzung, wenn man die Lösung von salpetrig-saurem Aethylamin erwärmt (vergl. S. 31).

Cyansäure und ihre Aether bilden mit Aethylamin zusammengebracht durch Addition substituirte Harnstoffe; durch erstere entsteht Aethylharnstoff, durch den Aethyläther Diäthylharnstoff³⁾ u. s. w.

Das Verhalten des Aethylamins zu Schwefelkohlenstoff⁴⁾ entspricht genau dem des Methylamins (vergl. S. 10), indem 2 Molecüle der Base mit 1 Molecül Schwefelkohlenstoff zusammentreten und das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure bilden. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid und andern Metallsalzlösungen das höchst charakteristisch riechende Aethylsenföl, $\begin{array}{c} \text{CS} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{CS} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}} \right\} \text{N}$.

Erwärmt man Aethylamin mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform⁵⁾, so entsteht unter heftiger Einwirkung das furchtbar riechende Aethylcyanür, welches, zu der Classe der Carbylamine gehörig, nach der Formel $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C} \end{array}} \right\} \text{N}$ zusammengesetzt ist. Die Bedeutung dieser höchst empfindlichen allgemeinen Reaction für die qualitative Nachweisung primärer Basen ist schon oben S. 11 erörtert worden. —

1) Cahours und Cloez, Ann. Chem. Pharm. 90, 91.

2) Hofmann, Ann. Chem. Pharm, 75, 356.

3) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 80, 346.

4) Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 25 u. 169.

5) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 144, 114.

Aethylenbromid bildet mit Aethylamin das Bromid einer äthylirten Aethylenbase, welche weiter unten beschrieben ist.

Die Salze des Aethylamins sind sehr zahlreich; die Löslichkeit der meisten in Alkohol macht die Trennung von beigemengten Ammonsalzen möglich. Als Ausgangspunkt für die Darstellung dient gewöhnlich das salzsaure Aethylamin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{NCl}$, dessen Gewinnung vielfach oben angegeben ist. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in breiten, höchst zerfliesslichen Blättchen. Dieselben schmelzen gegen 80° ; höher erhitzt findet partielle Zersetzung statt unter Ausstossen von weissen Dämpfen. Nach dem Erstarren ist das Salz verändert.

Salzsaures Aethylamin-Platinchlorid, $\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$, entsteht beim Vermischen concentrirter Lösungen nach Zusatz von Alkohol als gelber Niederschlag, welcher aus Wasser umkrystallisirt, in dunkelorange gelbe dem Würfel sehr ähnliche Rhomboeder übergeht. Durch Kochen mit überschüssigem Aethylamin scheint die Verbindung in die salzsaure Verbindung einer Platinbase übergeführt zu werden. — Salzsaures Aethylamin-Goldchlorid, $\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \right) \cdot \text{AuCl}_3$, krystallisirt in schönen goldgelben Prismen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. — Salzsaures Aethylamin-Quecksilberchlorid, $\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{HgCl}_2$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beider Salze in kleinen weissen Blättchen aus. — Salzsaures Aethylamin-Quecksilbercyanid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$, erhält man nach dem Eindunsten der gemischten Lösungen in kleinen Blättchen, welche in Wasser, wie in kaltem Alkohol, leicht löslich sind. —

Salzsaures Aethylamin-Palladiumchlorür, $\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PdCl}_2$, wird durch Verdampfen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Aethylamin mit überschüssigem Palladiumchlorür, in schwarzen Krystallen erhalten, welche im durchfallenden Licht roth erscheinen.

Das brom- und das jodwasserstoffsäure Aethylamin sind nicht näher beschrieben worden.

Das schwefelsäure Aethylamin, $\text{SO}_2\text{O}_2 \left(\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \right)_2$, ist höchst zerfliesslich und nicht krystallisirbar, auch in Alkohol sehr leicht löslich. Einige Doppelsalze krystallisiren sehr gut, so das dem Alaun entsprechende $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \left\{ \begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_8 \\ \text{Al}''' \end{matrix} \right\} + 12\text{H}_2\text{O}$, in Octaedern mit Würfelflächen, ferner die

Verbindung mit schwefelsaurer Magnesia, in durchsichtigen Prismen. Auch die Doppelsalze mit Kupfervitriol und Kupferchlorid sind dargestellt.

Das saure schwefligsaure Aethylamin, $\text{SO} \begin{matrix} \text{ON} \\ \text{OH} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right.$ ist durch Einleiten schwefliger Säure in eine ätherische Aethylaminlösung bereitet worden; es liefert mit Aldehyden krystallisirende Verbindungen.

Das salpetersaure Aethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NONO}_2$, ist nur schwierig in sehr zerfliesslichen Schuppen krystallisirend zu erhalten. —

Das salpetrigsaure Salz, $\text{C}_2\text{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N.O.NO}$, ist nur in Lösung und in der Kälte beständig. Versucht man die durch Zersetzung von salpetrigsaurem Silber mit salzsaurem Aethylamin erhaltene Flüssigkeit einzudampfen, so zerfällt das Salz in Stickstoff, Alkohol und Wasser:



Glatt verläuft die Reaction nicht, da immer ein stickstoffhaltiger Körper auftritt, welcher wohl mit dem weiter unten beschriebenen Nitrosodiäthylin identisch ist.

Die der phosphorsauren Ammonmagnesia entsprechende phosphorsaure Aethylamin-Magnesia, $\text{C}_2\text{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \text{Mg} \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \left. \vphantom{\text{C}_2\text{H}_5} \right\} \text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, entsteht auf gleiche Weise wie jene: zuerst flockig ausgeschieden wird die Verbindung allmählig krystallinisch. Sie ist leichter löslich, als das Ammonsalz und verliert über Schwefelsäure alles Wasser und einen Theil des Aethylamins.

Molybdänsaures Aethylamin, $\left(\text{C}_2\text{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \right)_2 \text{Mo}_4\text{O}_7$, wird durch Lösen der Molybdänsäure in Aethylamin und Verdunsten in weissen Schuppen erhalten, welche beim Trocknen Aethylamin aushauchen. Die Lösung erzeugt in phosphorsäurehaltigen Lösungen einen gelben, flockigen Niederschlag.

Das Aethylammoniumsulfhydrat, $\text{C}_2\text{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NSH}$, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark gekühltes Aethylamin in schönen farblosen Krystallen gewonnen, welche an der Luft gelb werden und zerfliessen.

Das kohlen saure Aethylamin, $\text{CO}_2 \left(\text{C}_2\text{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{N} \right)_2$, ist, wenn auch nicht völlig rein, durch Destillation von salzsaurem Aethylamin mit kohlen saurem Natron dargestellt worden; es bildet Krystalle, welche sehr leicht in Wasser löslich und schon bei gewöhnlicher Temperatur partielle Zersetzung erleiden.

Das sogenannte wasserfreie kohlen saure Aethylamin, welches durch Einleiten trockner Kohlensäure in abgekühltes Aethylamin als weisse pulverige Masse erhalten wird, ist äthylcarbaminsaures



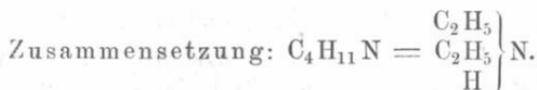
calcium wird erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen gefällt.

Das oxalsaure Aethylamin, $\text{C}_2\text{O}_2\text{O}_2 \left(\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{N}_2$, wird durch genaue Neutralisation von Aethylaminlösung mit Oxalsäure in Rhomboedern erhalten. Durch Erhitzen verliert es Wasser und geht in Diäthylamid über:



Das essigsäure Aethylamin, $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \left. \right\} \text{NOC}_2\text{H}_3\text{O}$, durch Einleiten von Aethylamindämpfen in Eisessig darstellbar, bildet weisse, sehr zerfliessliche Krystalle. — Das ameisensaure Aethylamin, welches nicht näher beschrieben ist, bildet sich bei der Zersetzung des Aethylcyanürs (Aethylcarbamins) mit verdünnter Salzsäure (vergl. Anmerk. 4) S. 25). Das pikrinsaure Salz ist oben S. 25 erwähnt,

Diäthylamin (Syn. Biäthylamin).



Mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes von organischen Basen steigt die Zahl der möglichen Isomerieen ausserordentlich; das Diäthylamin ist gleich zusammengesetzt mit Butylamin und Methylpropylamin. Wegen der verschiedenen Butyle, resp. Propyle sind mindestens sechs mit Diäthylamin isomere Basen möglich.

Das Diäthylamin ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften, welche bei $57,5^{\circ}$ siedet. In Wasser ist dasselbe leicht löslich.

Das Diäthylamin wurde von Hofmann unter den Producten der Einwirkung von Brom-, Jod- oder Chloräthyl auf Ammoniak aufgefunden (vergl. oben S. 23). Die Gewinnung aus dem entstandenen Gemenge mit Hülfe des Oxalsäureäthers geht aus dem früher (S. 23) Mitgetheilten hervor. (Ueber die Trennung mittelst Pikrinsäure vergl. S. 25.) — Die Entstehung von Diäthylamin aus Salpetersäureäthyläther und Ammoniak neben den andern Aethylbasen ist schon (S. 24) erwähnt. —

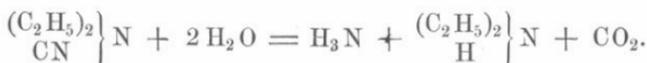
Von anderen Bildungsweisen der Base sind die Darstellungen aus Diäthylanilin durch Einwirkung von Salpetersäure, und aus Triäthylharnstoff, sowie Diäthylcyanamid mittelst Kali (s. unten) aufzuführen. Praktischen Werth besitzen dieselben durchaus nicht.

In pflanzlichen oder thierischen Producten ist die Base bisher noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden.

Chemisches Verhalten und Umwandlungen des Diäthylamins.

Gegen Salzlösungen verhält sich Diäthylamin dem Aethylamin sehr ähnlich; nur in einigen Reactionen unterscheiden sich beide: die in Quecksilberchlorid entstandene Fällung löst sich nicht in Essigsäure. Kupferoxydhydrat ist kaum, Zinkoxydhydrat gar nicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. In Palladiumchlorür entsteht durch Diäthylamin kein Niederschlag.

Die Einwirkung der Halogene auf Diäthylamin ist kaum untersucht worden; die Bildung von Substitutionsproducten ist jedoch erwiesen, über deren nähere Zusammensetzung nichts festgestellt ist. — Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Diäthylamin erhält man Diäthylcyanamid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix}\right\}$, denselben Körper, welcher durch Erhitzen von Aethylcyanamid entsteht (s. S. 29). Die Verbindung ist eine bei etwa 190° siedende Flüssigkeit, welche durch Basen sowohl, wie durch Säuren unter Wasseraufnahme in Ammoniak, Diäthylamin und Kohlensäure zerfällt:



Salpetrige Säure wirkt nach Riche¹⁾ auf das Diäthylamin unter Bildung von Wasser, Stickstoff und salpetrigsaurem Aethyläther ein, wie durch folgende Gleichung erläutert wird:

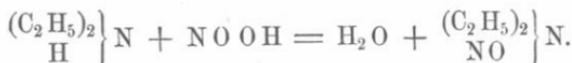


Ganz anders verläuft die Reaction (Geuther²⁾, wenn man durch Zersetzung von salzsaurem Diäthylamin mit salpetrigsaurem Kali zunächst die Bildung von salpetrigsaurem Diäthylamin bewirkt. Erhitzt man nämlich eine concentrirte gemischte Lösung beider Salze und destillirt, so erhält man neben unzersetztem Diäthylamin ein gelbliches Oel. Gleichzeitig entweicht Stickstoff und Stickoxyd, welche von einer secundären Zersetzung herrühren. Nachdem das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure

1) Ann. Chem. Pharm. 111, 91; ferner Schiele, Jahresber. d. Chem. 1871, 695.

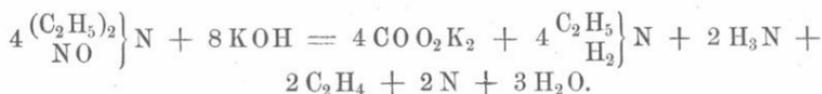
2) Ann. Chem. Pharm. 128, 151.

neutralisirt ist, wird nach wiederholter Destillation das mit Chlorcalcium getrocknete Oel für sich der Rectification im Kohlensäurestrom unterworfen. Das so gewonnene reine Product besitzt die Zusammensetzung $C_4N_{10}NO$ und ist nach seiner Entstehung und seinen Reactionen als Nitrosoderivat des Diäthylamins aufzufassen: $(C_2H_5)_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ NO \end{array} \right\} N$; es entsteht nach folgender Gleichung:

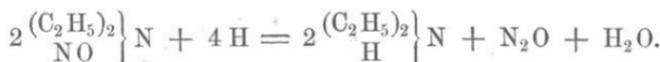


Der Körper besitzt einen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack; er siedet bei 177^0 ; sein specifisches Gewicht beträgt 0,951 (bei $17,5^0$). An der Luft wird seine Farbe allmählig dunkler.

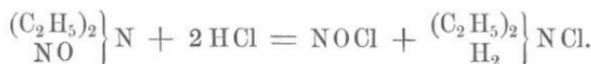
Das Nitrosodiäthylin besitzt einen ziemlich hohen Grad von Beständigkeit. So wird es von starken Basen erst bei hohen Temperaturen angegriffen. Concentrirte Kalilauge wirkt im geschlossenen Rohre erst zwischen 130^0 und 150^0 , alkoholisches Kali gegen 140^0 zersetzend ein. Neben einem brennbaren und einem nicht brennbaren Gase bilden sich Aethylamin, Ammoniak und kohlenensaures Kali vielleicht nach der Gleichung:



Man kann also aus dem Diäthylamin auf einem Umwege wieder zu Aethylamin und Ammoniak zurückgelangen. Schwächere Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Eisenvitriol sind ohne Einwirkung. Dagegen wird durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Stickoxydul und Wasser Diäthylamin regenerirt:



Durch Einleiten von trockner Salzsäure entsteht unter Entwicklung von Nitrosylchlorür, $NOCl$, salzsaures Diäthylamin:



Eigenthümlich ist die Bildung des Nitrosodiäthylins unter Umständen, welche dieselbe nicht erwarten liessen. Werden nämlich salzsaures Aethylamin, resp. Triäthylamin mit salpetrigsaurem Kali erhitzt, so soll der Körper immer, wenn auch in geringen Mengen, entstehen. — In gleicher Weise tritt derselbe als Nebenproduct bei der Zersetzung von salzsaurem Aethylamin mit salpetrigsaurem Silber auf (vergl. S. 31).

Ueber die noch übrigen Reactionen des Diäthylamins ist wenig zu sagen. Cyansäure bildet durch Addition einen Diäthylharnstoff, welcher beim Erhitzen mit Kali ein Gemenge von Diäthylamin und Ammoniak liefert. Aus der Vereinigung des Diäthylamins mit Cyansäureäthern ent-

stehen trisubstituirte Harnstoffe von der allgemeinen Zusammensetzung:

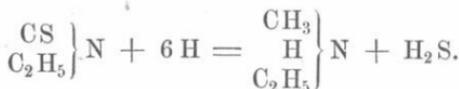
$$\text{CON} \left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{R} \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \left. \vphantom{\text{CON}} \right\} \text{N} \text{ (R das im Cyansäureäther enthaltene einatomige Radical).}$$

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Diäthylamin tritt 1 Molecül des ersteren mit 2 Mol. des letzteren zusammen; es entsteht das Diäthylaminsalz der Diäthylsulfocarbaminsäure, $\text{CS} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{S N} \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right. \end{array} \right.$

Die Salze des Diäthylamins sind nur wenig bekannt. Das bromwasserstoffsäure Diäthylamin, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \left. \vphantom{\text{C}_2\text{H}_5} \right\} \text{NBr}$, krystallisirt in weissen Nadeln, das chlorwasserstoffsäure Diäthylamin-Platinchlorid, $\left(\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right) \left. \vphantom{\text{C}_2\text{H}_5} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, in orangegelben Octaedern (nach Andern monoklinisch). Ueber das pikrinsäure Salz s. oben S. 25.

Methyl-Aethylamin, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right) \left. \vphantom{\text{C}_2\text{H}_5} \right\} \text{N}$, isomer mit Trimethyl-, Propyl- und

Isopropylamin. Diese secundäre Base ist nur unvollkommen bekannt geworden. Eine merkwürdige, höchst interessante Bildungsweise derselben hat Hofmann ¹⁾ bei der Einwirkung von Salzsäure und Zink auf Aethylsenfö beobachtet. Dasselbe wird zum Theil im Sinne folgender Gleichung umgewandelt:



Das salzsaure Methyl-Aethylamin-Platinchlorid krystallisirt in prachtvollen orangerothen Nadeln.

Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung der Base ist das nicht näher beschriebene Methyläthylecyanamid, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{array} \right) \left. \vphantom{\text{C}_2\text{H}_5} \right\} \text{N}$, erhalten worden.

Triäthylamin.



Eigenschaften des Triäthylamins. Das Triäthylamin ist ein farbloses, brennbares Oel von stark alkalischer Reaction, angenehm ammoniakalischem Geruch; es siedet bei 91° (nach Geuther bei 89°). Dasselbe ist leichter als Wasser, in welchem es sich schwer löst. Die

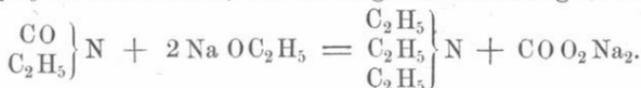
¹⁾ Berl. chem. Ges. 1, 177.

Abnahme der Löslichkeit mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes ist hier deutlich ersichtlich.

Darstellung des Triäthylamins.

Die Entstehung dieser tertiären Base aus Chlor-Brom-Jodäthyl, sowie aus dem salpetersauren Aethyläther durch Einwirkung von Ammoniak ist weiter oben schon erwähnt worden. — Dass Triäthylamin auch aus Aethyl- oder Diäthylamin mit jenen Aethylverbindungen entsteht, liegt auf der Hand. — In Bezug auf die Trennungsmethoden, welche zur Reindarstellung der Base angewendet werden können, verweisen wir auf das Seite 23 und 24 Gesagte; der von Hofmann angegebene Weg führt am Schnellsten und Sichersten zum Ziele.

Triäthylamin bildet sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Cyansäureäthyläther ¹⁾. Die Reaction ist ein besonderer Fall der von Wurtz aufgefundenen Synthese der primären Basen; wie bei dieser die Gruppe CO des Cyansäureäthers durch 2 H ersetzt wird, so treten bei jener 2 C₂H₅ an diese Stelle, wie die folgende Gleichung erläutert:



So glatt verläuft jedoch niemals diese Reaction, da häufig unter Bedingungen, welche noch nicht festgestellt sind, der Cyansäureäther in den polymeren Cyanursäureäther übergeht, welcher mit Natriumäthylat ein substituirtes Guanidin, das Carbotriäthylamin, liefert (s. unter Guanidin). — Um Triäthylamin nach dieser Methode zu gewinnen, digerirt man eine Mischung des Cyansäureäthers und Natriumäthylats in gelinder Wärme, destillirt sodann und dampft das Destillat mit Salzsäure zur Trockne. Durch Erhitzen mit Kali wird aus dem Rückstand die Base frei gemacht.

Zur Darstellung von reinem Triäthylamin eignet sich am besten die weiter unten beschriebene Ammoniumbase, das Teträthylammoniumoxydhydrat, welches sich beim Erhitzen in Triäthylamin, Wasser und Aethylen spaltet ²⁾ nach der Gleichung:



Von den Reactionen des Triäthylamins auf Salzlösungen sind folgende aufzuführen: Die in Kobalt-, Nickel-, Blei-, Chromoxyd-, Kupfer-, Quecksilberoxyd-, Zinnoxidul-, Magnesia-, Zink-, Cadmium-Lösungen entstandenen Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; der in einer Silberlösung erzeugte braune Niederschlag ist nur schwer löslich. Thonerde und Zinnoxidhydrat lösen sich leicht in Triäthylamin. — Der in Goldchlorid entstehende gelbe Niederschlag färbt sich sehr

¹⁾ Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 515.

²⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 78, 253.

schnell schwarz, indem sich Goldoxydul und gleichzeitig Aldehyd bildet. Platinchlorür, sowie Platinchlorid, und Palladiumchlorür werden nicht gefällt.

Umwandlungen des Triäthylamins.

Ganz analog dem Trimethylamin (vergl. S. 17) vereinigt sich das Triäthylamin nicht mit Cyansäureäthern zu substituirten Harnstoffen. Dass beim Eindampfen einer gemischten Lösung von salzsaurem Triäthylamin und salpetrigsaurem Kali Nitrosodiäthylin entsteht, ist oben (S. 34) erwähnt.

Mit Aethylenbromid vereinigt sich die Base zu einem weiter unten (S. 45) beschriebenen Bromid, in welchem das einatomige Radical, (C_2H_4Br) , angenommen werden kann.

Die Jodüre oder Bromüre einatomiger Radicale treten mit Triäthylamin zu Ammoniumverbindungen zusammen; so bildet Jodmethyl das Methyltriäthylammoniumjodür (s. S. 42). In gleicher Weise addirt sich Glycolchlorhydrin zu Triäthylamin und bildet Oxyäthyltriäthylammoniumchlorür (vergl. S. 48). Endlich vereinigt sich die Base mit Monochlor-essigäther zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche mit ihren Derivaten weiter unten (S. 48) beschrieben ist.

Salze des Triäthylamins.

Salzsaures Triäthylamin, $(\frac{C_2H_5}{H})_3 \} NCl$, krystallisirt in weissen, federartigen nicht zerfliesslichen Blättchen, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen. — Salzsaures Triäthylamin - Platinchlorid, $(\frac{C_2H_5}{H})_3 \} NCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet prachtvolle orangerothe rhombische Krystalle. — Das bromwasserstoffsaurer Salz, $(\frac{C_2H_5}{H})_3 \} NBr$, wird in langen, faserigen, weissen Krystallen erhalten. — Das schwefelsaure Triäthylamin krystallisirt nur undeutlich, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Das salpetersaure Triäthylamin, $(\frac{C_2H_5}{H})_3 \} NONO_2$, ist schwierig zum Krystallisiren zu bringen; seine Krystalle sind mit denen des Salpeters isomorph. — Mit Chlorjod bildet Triäthylamin eine sehr leicht zersetzbare, in Nadeln krystallisirende Verbindung von nicht bekannter Zusammensetzung.

Tertiäre Basen, welche Methyl und Aethyl enthalten, sind bisher nicht bekannt geworden; man darf voraussetzen, dass zwei Körper dieser Art existiren: das Methyläthylamin, $(\frac{CH_3}{C_2H_5})_2 \} N$ und das Aethyl-dimethylamin, $(\frac{C_2H_5}{CH_3})_2 \} N$. Die erstere Base wird sich voraussichtlich

durch Erhitzen des Methyltriäthylammoniumoxydhydrats, die letztere auf gleiche Weise aus dem Dimethyl-Diäthylammoniumoxydhydrat darstellen lassen.

Teträthylammoniumverbindungen.

Teträthylammoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4NOH$, entsteht auf ganz analoge Weise, wie die Methylverbindung (vergl. S. 18).

Diese Ammoniumbase lässt sich nur durch Verdunsten ihrer wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure gewinnen. Sie bildet lange, haarfeine Nadeln, welche ausserordentlich begierig Wasser und Kohlensäure anziehen. Sie konnten niemals in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. Die Zusammensetzung ist dennoch unzweifelhaft festgestellt durch die Entstehungsweise und die Salze der Base.

Zur Darstellung¹⁾ versetzt man eine gelinde erwärmte Lösung von Teträthylammoniumjodür, welches durch directe Vereinigung von Jodäthyl mit Triäthylamin erhalten wird, mit Silberoxyd, welches, frisch gefällt, in kleinen Portionen so lange eingetragen wird, bis sich die Farbe nicht mehr ändert. Die stark alkalische, von dem Jodsilber abfiltrirte Lösung enthält die Base, welche nach folgender Gleichung entstanden ist:



Reactionen des Teträthylammoniumoxydhydrats. Die wässrige Lösung derselben kann zum Kochen erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt; wird sie jedoch stark eingedampft, so zerfällt der Rückstand glatt in Triäthylamin, Wasser und Aethylen nach der Gleichung:



Der abweichende Verlauf dieser Reaction in Vergleich mit dem Zerfallen des Tetramethylammoniumoxydhydrats ist schon bei diesem (S. 19) hervorgehoben worden.

Die in Wasser gelöste Base zeigt in ihrem sonstigen allgemeinen Verhalten die vollständigste Analogie mit der Kalilauge; wie diese, zersetzt sie die Aether, verseift die Fette, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt in gleicher Weise Metallsalzlösungen. Was das letztere betrifft, so ist zu erwähnen, dass Chromoxydhydrat im Ueberschuss der Base nicht löslich ist.

Der Versuch, durch Erwärmen einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Teträthylammonium und cyansaurem Kali das cyansaure Salz der Base zu gewinnen, hat zu dem Resultat geführt, dass kohlensaures Teträthylammonium entsteht.

Salze. Mit den Säuren bildet die Base Salze unter Ausscheidung von Wasser. Das salzsaure, sowie das bromwasserstoffsäure Teträthylammoniumoxydhydrat bilden höchst zerfliessliche Krystalle, welche nicht näher beschrieben sind. Durch Zusatz von Bromwasser zu

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 78, 253.

einer Lösung des Bromürs erhält man das Tribromid, $(C_2H_5)_4NBr.Br_2$, welches in gelbrothen Nadeln krystallisirt (Schmelzpunkt 78^0). Das Pentabromid konnte wegen seiner Unbeständigkeit noch nicht dargestellt werden. (S. Marquart, Berl. Ber. 3, 284.) Das Teträthylammoniumchlorür-Platinchlorid, $[(C_2H_5)_4NCl]_2.PtCl_4$, wird beim Vermischen der Lösungen von Chlorür und Platinchlorid als orangegelber Niederschlag erhalten, welcher in Aether unlöslich, in Alkohol kaum löslich ist; aus vielem Wasser krystallisirt die Verbindung in Octaedern. — Teträthylammoniumchlorür-Goldchlorid, $(C_2H_5)_4NCl.AuCl_3$, entsteht beim Vermischen beider Chloride als citronengelbes, wenig krystallinisches Pulver, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. — Teträthylammoniumchlorür-Quecksilberchlorid, $[(C_2H_5)_4NCl]_2.5(HgCl_2)$, erhält man durch Vermischen der neutralen Lösungen von beiden Chloriden in weissen Blättchen, welche in heissem Wasser, sowie heisser Salzsäure leicht löslich sind und aus letzterer in fettglänzenden Platten krystallisiren. — Die normale Doppelverbindung, $[(C_2H_5)_4NCl].HgCl_2$, ist aus einem weiter unten beschriebenen Jodquecksilberdoppelsalz (s. S. 41) in weissen, glänzenden, rechtwinkligen Prismen gewonnen worden.

Teträthylammoniumjodür, $(C_2H_5)_4NJ$, wird am schnellsten und reinsten durch kurzes Erhitzen äquivalenter Mengen von Triäthylamin und Jodäthyl bei 100^0 (im geschlossenen Rohre) gewonnen. Ueberlässt man das Gemisch sich selbst, so ist die Vereinigung erst nach einigen Tagen vollendet. Dass das Jodür sich beim Erhitzen von Ammoniak mit überschüssigem Jodäthyl in nicht geringer Menge bildet und wegen seiner geringen Löslichkeit von den übrigen Jodüren getrennt werden kann, ist oben (S. 23) erwähnt. — Ferner entsteht das Jodür aus der Ammoniumbase durch Erwärmen mit Jodäthyl, sowie mit alkoholischer Jodkaliumlösung. — Das Salz erhält man aus der wässrigen Lösung in grossen durchsichtigen Krystallen. In Alkohol löst es sich, nicht in Aether. Das Jodür wird auch in der Hitze von Kalilauge nicht angegriffen; da es in dieser schwerer, als in Wasser, löslich ist, scheidet es sich auf Zusatz derselben krystallinisch aus.

Beim Erhitzen zerfällt das Jodür geradeauf in Triäthylamin und Jodäthyl, welche Körper sich, wenn man destillirt, in der Vorlage vereinigen. — Eigenthümlich ist das Verhalten dieses Salzes zu Natriumäthylat, wenn man beide im geschlossenen Rohre auf 140^0 erhitzt. Die Reaction nimmt folgenden Verlauf:



Man hätte die Bildung von Aethyläther erwarten sollen; statt desselben ist Aethylen und Alkohol entstanden.

Polyjodide, resp. Polychloride des Teträthylammoniums ¹⁾.

¹⁾ Vergl. Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 86, 292, und 91, 33. — Tilden, Jahresber. d. Chem. 1866, 416.

Teträthylammoniumtrijodid, $(C_2H_5)_4NJ_3$, bildet sich bei Einwirkung der Luft auf eine Lösung von Teträthylammoniumjodür sehr allmählig in grossen, bläulich schwarzen Krystallen; es wird schneller erhalten durch Erhitzen des Reactionsproductes von Jodäthyl und Ammoniak mit Jod; im letzteren Falle krystallisirt es in kleinen Nadeln. Das Trijodid ist auch durch Behandeln des Tribromids mit Jodkalium dargestellt worden. Am besten krystallisirt dasselbe aus seinen Lösungen in Jodkalium oder Jodammonium. Die Krystalle gehören dem quadratischen Systeme an und sind durch auffallenden Dichroismus ausgezeichnet, indem sie im reflektirten Licht lasurblau, im durchfallenden röthlich-braun sind. Sie sind in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Mit Kalilauge gekocht, zerfällt die Verbindung unter Bildung von Jodkalium, jodsauerm Kali, Jodoform und wahrscheinlich Triäthylamin. — Wird eine Lösung des Trijodids mit salpetersaurem Silber versetzt, so wird alles Jod ausgefällt. —

Das Pentajodid, $(C_2H_5)_4NJ_5$, ist bisher noch nicht rein dargestellt worden; wahrscheinlich ist es in dem braunen Oel enthalten, welches sich auf Wasserzusatz aus der Mutterlauge des Trijodids abscheidet.

Teträthylammoniumjodür-Dichlorid, $(C_2H_5)_4NJ_2Cl_2$, entsteht durch Vermischen einer angesäuerten Lösung von Teträthylammoniumchlorür mit Einfachchlorjod als gelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag, welcher zuweilen farrenkrautähnliche Formen zeigt.

Das Teträthylammoniumjodür bildet mit Quecksilberjodid mehrere Doppelverbindungen. Die eine von der Zusammensetzung, $(C_2H_5)_4NJ_2 \cdot HgJ_2$, ist durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Trijodids mit Quecksilber in hellgelben glänzenden Schuppen, welche in Wasser kaum löslich sind, erhalten worden. — Eine andere, $[(C_2H_5)_4NJ]_2 \cdot 5(HgJ_2)$, entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung des Jodürs mit Quecksilberjodid als gelbes schweres Oel, welches zu einer spröden Krystallmasse erstarrt.

Endlich ist noch eine eigenthümliche Verbindung aufzuführen, welcher die empirische Formel $C_{16}H_{39}N_2J_9Hg_4$ beigelegt wird. Sie kann als Verbindung von Quecksilberjodid mit Teträthylammoniumjodür und Quecksilberteträthylammoniumjodür aufgefasst werden. Dieselbe entsteht durch mehrtägiges Erhitzen von weissem Präcipitat, $\left. \begin{matrix} H_2 \\ Hg \end{matrix} \right\} NCl$, mit wenig Wasser und Jodäthyl auf 100° . Sie scheidet sich in gelben Krystallen, welche durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden, ab, während in Lösung Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin-Doppelsalze bleiben. Die dem regulären System angehörenden Krystalle lösen sich weder in Wasser noch in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 150° . Sonnenlicht wirkt unter Abscheidung von Quecksilber zersetzend ein. — Durch Erwärmen mit Silberoxyd wird in Lösung neben Teträthylammoniumoxydhydrat eine Quecksilberverbindung erhalten, welche sich beim Eindampfen in schwar-

zen Schuppen ausscheidet. Wird die Lösung vor dem Eindunsten mit Salzsäure neutralisirt, so gewinnt man aus der von dem Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit das oben (S. 39) beschriebene Teträthylammoniumchlorür-Quecksilberchlorid.

Wismuthdoppelsalze. Das Teträthylammoniumtrijodid hat zur Darstellung mehrerer Wismuthverbindungen als Ausgangspunkt gedient. Die alkoholische Lösung des Trijodids (s. oben) wird in der Wärme mit einer Lösung von Wismuthoxydhydrat in starker Salzsäure, resp. Brom- oder Jodwasserstoffsäure versetzt. Die dargestellten Doppelsalze besitzen folgende Zusammensetzung: $3 [(C_2H_5)_4NCl] \cdot 2 BiCl_3$, $3 [(C_2H_5)_4NBr] \cdot 2 BiBr_3$ und $3 [(C_2H_5)_4NJ] \cdot 2 BiJ_3$; sie sind vollständig isomorph und bilden sechsseitige Tafeln. Das Chlorid ist farblos, das Bromid gelb, das Jodid roth.

Die übrigen Salze der Ammoniumbase sind entweder durch Sättigen einer Lösung derselben mit den resp. Säuren oder durch Zersetzung des Jodürs mit den Silbersalzen der Säuren dargestellt worden.

Die Verbindungen der Base mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kohlensäure krystallisiren, sind jedoch nicht näher beschrieben.

Das arsensaure Teträthylammoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4NAsO_3$, wird durch Sättigen der Base mit wässriger Arsensäure nach dem Verdunsten über Schwefelsäure als undurchsichtige weisse krystallinische Masse erhalten, welche bei 45° schmilzt und über 100° unter Bildung von Aldehyd zersetzt wird.

Antimonsaures Teträthylammoniumoxydhydrat wird auf ähnliche Weise als äusserst zerfliessliche Masse gewonnen, welche beim Erhitzen auf 200° bis 250° Weingeist oder Aldehyd entwickelt. Der Zusammensetzung nach ist die Verbindung das metantimonsaure Salz: $[(C_2H_5)_4N]_4 \cdot Sb_2O_7$.

Das zinnsaure Salz ist auf gleiche Weise in farblosen, stark das Licht brechenden Quadratoktaedern dargestellt worden; die Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit ermittelt.

Molybdänsaures Teträthylammoniumoxydhydrat, $[(C_2H_5)_4N]_2 Mo_2O_7$, durch Erwärmen einer wässrigen Lösung der Base mit überschüssiger frisch gefällter Molybdänsäure und Eindunsten des Filtrats über Schwefelsäure dargestellt, bildet eine weisse zerfliessliche Krystallmasse. Ebenso ist das wolframsaure Salz, $[(C_2H_5)_4N]_2 WoO_7$, erhalten worden, welches, wie das molybdänsaure, in Wasser leicht löslich ist.

Sowohl die neutrale, als die saure Verbindung der Base mit Chromsäure ist bekannt; erstere, $[(C_2H_5)_4N]_2 CrO_4$, wird durch Zersetzung von

chromsaurem Silberoxyd mit Teträthylammoniumjodür, als nicht krystallisirbarer Syrup, letztere, $[(C_2H_5)_4N]_2Cr_2O_7$, durch Sättigen der wässrigen Base mit überschüssiger Chromsäure in dunkeln Krystallen erhalten.

Ammoniumbasen, welche Methyl und Aethyl enthalten.

Aethyltrimethylammoniumverbindungen¹⁾. Trimethylamin verbindet sich direct mit Jodäthyl zu Aethyltrimethylammoniumjodür, $(C_2H_5) \left\{ \begin{array}{l} \\ (CH_3)_3 \end{array} \right\} NJ$, welches mit Silberoxyd die Base $C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} \\ (CH_3)_3 \end{array} \right\} NOH$ liefert. Beide Körper sind nicht näher beschrieben. Aus dem Jodür ist das Tri- und Pentajodid dargestellt worden.

Aethyltrimethylammoniumtrijodid, $C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} \\ (CH_3)_3 \end{array} \right\} NJ \cdot J_2$, wird durch Erwärmen der richtigen Mengen Jod mit einer alkoholischen Lösung des Jodürs in blauvioletten, zerfliesslichen, rhombischen Prismen erhalten, welche bei 64° ohne Zersetzung schmelzen. Mit Wasser behandelt zerfallen dieselben sofort in Jodür und Pentajodid, während sie sich in Alkohol leicht lösen.

Aethyltrimethylammoniumpentajodid, $C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} \\ (CH_3)_3 \end{array} \right\} NJ \cdot J_4$, ist aus dem Jodür oder Trijodid durch Erwärmen mit überschüssigem Jod in alkoholischer Lösung bereitet worden; es krystallisirt in grünen, metallischen, dem quadratischen System angehörenden Blättchen, welche bei 68° schmelzen. Die Krystalle beider Jodide sind dichromatisch; die oben angegebenen Farben sind ihre Oberflächenfarben; im durchfallenden Licht erscheinen sie gelblichbraun, resp. gelblich.

Methyltriäthylammoniumverbindungen²⁾.

Durch Vereinigung von Jodmethyl mit Triäthylamin (am besten durch kurzes Erwärmen) wird das Methyltriäthylammoniumjodür erhalten, aus welchem durch Behandlung seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd das Methyltriäthylammoniumoxydhydrat, $CH_3 \left\{ \begin{array}{l} \\ (C_2H_5)_3 \end{array} \right\} NOH$, bereitet wird. Das im Vacuum eingedunstete Filtrat hinterlässt die Base als eine weisse, höchst zerfliessliche Krystallmasse, welche intensiv bitter schmeckt und ätzend wirkt.

¹⁾ R. Müller, Ann. Chem. Pharm. 108, 1.

²⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 78, 253.

Das chlorwasserstoffsäure Salz der Base krystallisirt schwierig, da es sehr zerfliesslich ist; mit Platinchlorid bildet es die Verbindung $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right) \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, welche in schönen Krystallen erhalten wird.

Das Jodür, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right) \text{NJ}$, ist eine weisse Krystallmasse, höchst bitter schmeckend, in Wasser sehr leicht löslich. Aus seiner concentrirten Lösung wird es durch Kali als Oel abgeschieden, welches allmählig erstarrt. Das Methyltriäthylammoniumtrijodid, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right) \text{NJ} \cdot \text{J}_2$, wird durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Jodürs mit der gerade genügenden Menge Jod in quadratischen Blättchen erhalten, welche bei 62° schmelzen und, wie die übrigen Polyjodide, Dichroismus zeigen. Im durchfallenden Licht erscheinen sie dunkelrothgelb, im auffallenden blauviolett. — Das Pentajodid lässt sich auf die gewöhnliche Weise nicht darstellen.

Die Salze der Base mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure krystallisiren, sind aber alle zerfliesslich.

Dimethyl-Diäthylammoniumjodür¹⁾, $\left(\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right) \text{NJ}$, ist durch Erhitzen von mit Dimethylamin gesättigtem Jodäthyl auf 100° in weissen tafelförmigen Krystallen gewonnen worden, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche ohne Zweifel die Base $\left(\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right) \text{NOH}$ enthält. Durch Sättigen derselben mit Salzsäure und Versetzen mit Platinchlorid ist das Doppelsalz $\left(\left(\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right) \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$ in tafelförmigen gelben Krystallen erhalten worden.

Jodmethyltriäthylammoniumverbindungen.

Methylenjodid und Triäthylamin²⁾ vereinigen sich zu gleichen Moleculen zu Jodmethyltriäthylammoniumjodür, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{J} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right) \text{NJ}$, welches in schönen quadratischen Tafeln krystallisirt. Wird seine Lösung mit Silberoxyd digerirt, so soll nur das extraradicale Jod als Jodsilber ausgeschieden werden. Das aus dem Jodür mittelst Chlorsilbers erhaltene Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem in schönen Oktaedern krystallisirenden Doppelsalze von der Zusammensetzung $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{J} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right) \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

1) Petersen, Ann. Chem. Pharm. 102, 317.

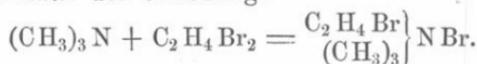
2) J. Lermontoff, Berl. chem. Ges. 7, 1253.

Bromäthylammoniumverbindungen.

Die hier zu beschreibenden Körper entstehen durch directe Vereinigung tertiärer Basen, und zwar des Trimethyl- und Triäthylamins, mit Aethylenbromid. Während dieses auf primäre und secundäre Aminbasen in der Weise einwirkt, dass sich wesentlich die Bromide von Diaminen bilden, welche das Radical $(C_2H_4)'$ ein oder mehrere Male neben einwerthigen Radicalen enthalten, liefern die tertiären Basen Tetrammoniumbromüre, in welchen die Gruppe $(C_2H_4Br)'$ angenommen werden muss. Das Aethylenbromid verhält sich also in diesem Falle ganz wie das Bromür des einwerthigen einfachgebromten Aethyls $= (C_2H_4Br)Br$. — Das Aethylenchlorid kann nicht immer mit gleichem Erfolg angewendet werden; Einwirkung findet ebenfalls statt, jedoch werden häufig andere noch nicht näher untersuchte Körper erhalten.

Bromäthyltrimethylammoniumverbindungen¹⁾.

Das Bromür, $(CH_3)_3N \left\{ \begin{array}{l} C_2H_4Br \\ (CH_3)_3 \end{array} \right\} NBr$, wird am zweckmässigsten durch kurzes Erwärmen von Trimethylamin mit überschüssigem Aethylenbromid im geschlossenen Rohre bei 40° bis 50° dargestellt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken beide Körper auf einander ein²⁾; die Entstehung des Bromürs erfolgt nach der Gleichung:

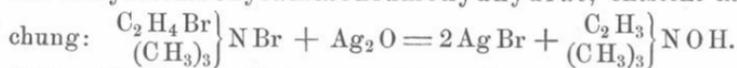


Aus dem Rohrinhalt wird durch Erwärmen der Ueberschuss des Aethylenbromids verjagt, dann zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen, welcher Nebenproducte entfernt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das reine Bromür in weissen Nadeln, welche sich in Wasser leicht, in Aether nicht lösen. Kali und Natron sind ohne Einwirkung auf diese Verbindung, während Ammoniak, sowie primäre (und auch tertiäre) Amine, Bromwasserstoff entziehen und die Entstehung von Vinyltrimethylammoniumbromür veranlassen. Diese Reaction entspricht dem Verhalten von alkoholischem Kali zu Aethylenbromid, welches in Bromvinyl, C_2H_3Br , übergeht. Durch Behandlung der wässrigen Lösung des Bromürs mit Silberoxyd werden beide Bromatome ausgeschieden; das eine wird durch Hydroxyl ersetzt, das andere wird mit Wasserstoff eliminirt, so dass die Base, $\left(\begin{array}{l} C_2H_3 \\ (CH_3)_3 \end{array} \right) NOH$,

1) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 333.

2) Die Reaction ist nie vollständig glatt, da sich kleine Mengen von Vinyltrimethylammoniumbromür, $\left(\begin{array}{l} C_2H_3 \\ (CH_3)_3 \end{array} \right) NBr$, unter Austritt von Bromwasserstoff bilden.

das Vinyltrimethylammoniumoxydhydrat, entsteht nach der Gleichung:



(Ueber die Vinylverbindungen siehe weiter unten.)

Salpetersaures Silber entzieht dem Bromür nur das eine Bromatom; durch einfache Umsetzung entsteht salpetersaures Bromäthylammoniumoxydhydrat, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NONO}_2$.

Wird das überschüssige Silber aus der entstandenen Lösung mit Salzsäure entfernt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt, so erhält man das Bromäthyltrimethylammoniumchlorür-Platinchlorid, $\left(\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, in oktaedrischen Krystallen, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen. Das Goldchloriddoppelsalz, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$, auf entsprechende Weise dargestellt, bildet goldgelbe Nadeln.

Das Jodäthyltrimethylammoniumjodid, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{J} \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NJ}$, ist aus dem chlorwasserstoffsäuren Cholin durch Jodwasserstoff erhalten worden (s. dies Lehrbuch III, 2. 492).

Die Bromäthyltriäthylammoniumverbindungen¹⁾ werden genau auf dieselbe Weise, wie die obigen, gewonnen; als Ausgangspunkt dient das Bromäthyltriäthylammoniumbromür, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right\} \text{NBr}$, durch Vereinigung von Bromäthylen und Triäthylamin entstehend. Die Eigenschaften dieses Salzes, das Verhalten zu Silberoxyd, salpetersaurem Silber, entsprechen auf das Genaueste dem bei Bromäthyltrimethylammoniumbromür Mitgetheilten; ebenso ist das Aussehen des Platinchlorid- und Goldchlorid-Doppelsalzes kaum zu unterscheiden von dem der analogen oben beschriebenen Verbindungen.

Oxäthyl-Trimethyl- resp. Triäthylammoniumverbindungen und Derivate.

Glycolchlorhydrin, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{Cl}$, welches als Chlorür von Oxäthyl betrachtet werden kann, vereinigt sich mit den tertiären Basen, dem Trimethyl- und Triäthylamin zu Chlorüren, in welchen die Atomgruppe $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ angenommen werden muss. Die aus Trimethylamin erhaltene Verbindung hat ein besonders hohes Interesse, weil sie identisch ist mit dem chlorwasserstoffsäuren Salz des Cholins oder des sogen. Neurins. Diese Base, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NOH}$ und ihre Verbindungen sind schon in diesem Lehrbuche Bd. 3, 2. Abthlg. S. 490 ff. abgehandelt worden. Hier ist

¹⁾ Hofmann, Compt. rend. 49, 880.

nachträglich die Beobachtung Liebreich's¹⁾ anzuführen, dass durch Behandlung von reinem Protagon mit Barytwasser nicht die Oxäthyl-, sondern die Vinylverbindung $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3 \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NOH}$ entsteht; für diese schlägt er den Namen Neurin vor. Wird dagegen ein alkoholischer oder ätherischer Gehirnextract, welcher Zersetzungsproducte des Protagon enthält, in gleicher Weise behandelt, so erhält man die Oxäthylbase, für welche nach Liebreich die Bezeichnung „Bilineurin“ geeignet ist.

Oxyneurin²⁾ oder Betain. In dem Harn kommt in geringer Menge eine Base vor, welche wegen ihrer dem Bilineurin nahestehenden Zusammensetzung die Vermuthung nahe legte, sie sei ein Oxydationsproduct dieser Base. In der That wurde die Chlorverbindung derselben von Liebreich durch gemässigte Oxydation des Bilineurins gewonnen. Dasselbe Chlorür wurde sodann durch Vereinigung von Trimethylamin mit Monochloressigsäure dargestellt, so dass man berechtigt ist, demselben folgende Constitutionsformel beizulegen: $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_2\text{COOH})' \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NCl}$. Die freie Base, das Oxyneurin, besitzt nicht, wie man erwarten sollte, die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \left. \begin{array}{l} (\text{CH}_2\text{COOH}) \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NOH}$, sondern ist um die Elemente eines Molecüls Wasser ärmer: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. — Von grossem Interesse ist es, dass eine Base von gleicher Zusammensetzung, welche Betain genannt worden ist, sich in den Rüben anhäuft, und zwar am reichsten in den nicht völlig reifen aufgefunden wird. Wie sich durch eine vergleichende Untersuchung ergab, sind beide Basen, das Oxyneurin und das Betain, identisch. —

Die Base wird aus Alkohol mit einem Molecül Wasser in grossen glänzenden Krystallen erhalten, welche höchst zerfliesslich sind. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr bedeutend. Eine bei 25° gesättigte Lösung enthielt 61,8 p. C. wasserfreie Base. Die Lösung reagirt nicht alkalisch, dennoch ist der Körper eine Base, da er mit Säuren gut charakterisirte Salze liefert. Die Lösung schmeckt süss und kühlend; sie wirkt selbst in grösseren Dosen nicht giftig.

Die Krystalle verlieren bei 100°, sowie über Schwefelsäure alles Wasser; stärker erhitzt bläht sich die Masse auf unter Entwicklung des Geruchs nach Trimethylamin und nach verbranntem Zucker.

Um das letztere zu gewinnen, hat Scheibler folgenden Weg eingeschlagen: Frisch gepresster Rübensaft wird nach starkem Ansäuern mit Salzsäure mit einer geringen Menge einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natron versetzt, welches einen wesentlich aus coagulirtem Eiweis, Farbstoffen etc. bestehenden Niederschlag erzeugt. Derselbe wird schnell abfiltrirt, die Lösung sodann mit demselben Fällungsmittel ver-

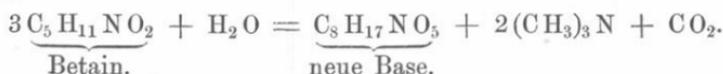
¹⁾ Berl. chem. Ges. 2, 12.

²⁾ Liebreich, Berl. chem. Ges. 2, 167, sowie 3, 161; und Scheibler, Daselbst 2, 292 und 3, 155.

setzt. Nach achttägigem Stehen hat sich eine krystallinische Ausscheidung an den Gefässwänden abgesetzt, welche, von der Lösung getrennt, mit Kalkmilch behandelt wird. Es bildet sich unlöslicher phosphorwolframsaurer Kalk, während das Betain in Lösung ist. Der überschüssige Kalk wird mit Kohlensäure entfernt, die kalkfreie Lösung liefert beim Eindampfen das unreine Betain, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und mittelst Thierkohle gereinigt wird. — Bei Anwendung von Melasse wird dieselbe mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern zunächst mit sehr wenig phosphorwolframsaurem Natron gefällt, sonst wird ganz ebenso verfahren.

Liebreich hat eine andere Methode zur Darstellung des Betains angegeben: Mit Wasser verdünnte Melasse wird 12 Stunden lang mit Aetzbaryt gekocht, dann der Baryt mit Kohlensäure entfernt und das Filtrat eingedampft. Der alkoholische Auszug des syrupartigen Rückstandes wird mit einer Chlorzinklösung in Alkohol gefällt. Nachdem der entstandene Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt ist, wird aus demselben mit Barytwasser Zinkoxyd entfernt, das gleichzeitig entstandene Chlorbarium genau mit Schwefelsäure zersetzt, um aus dem Filtrat das salzsaure Betain zu gewinnen.

Reactionen des Betains. Die Base ist gegen Oxydations- sowie Reductionsmittel höchst beständig; sie wird weder von Chromsäure, noch rauchender Jodwasserstoffsäure angegriffen. Durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge wird dieselbe unter Entwicklung von Trimethylamin zersetzt. In dem Rückstande findet sich neben kohlensaurem Kali eine nicht flüchtige Base von der Formel $C_8H_{17}NO_5$, deren Zusammensetzung durch das Doppelsalz $C_8H_{17}NO_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, festgestellt wurde. Die Entstehung der Base könnte durch folgende Formel interpretirt werden:



Jedoch verläuft die Reaction nicht so glatt, da noch ein anderer Körper von basischer Natur sich zu bilden scheint.

Wie das Auftreten des Oxyneurins im thierischen Körper unzweifelhaft auf den Zerfall des Protagonen zurückzuführen ist, so existirt wahrscheinlich auch im pflanzlichen Organismus ein leicht zersetzbarer Stoff, aus dem sich neben Oxalsäure und anderen Säuren das Betain abspaltet.

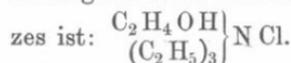
Salze des Betains. Salzsaures Betain, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$, krystallisirt in grossen farblosen, monoklinen Tafeln, welche ziemlich luftbeständig sind und kein Krystallwasser enthalten. — Salzsaures Betain-Platinchlorid, $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, wird beim Fällen des salzsauren Betains mit alkoholischem Platinchlorid in nadel-förmigen, verfilzten Krystallen erhalten; aus Wasser gewinnt man es in grossen Krystallen, welche zu einem gelben Pulver verwittern. — Salzsaures Betain-Goldchlorid, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet schöne

dünne Nadeln oder Plättchen, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. — Auch mit Quecksilber-Cadmium-Zinkchlorid bildet das salzsaure Betain gut krystallisirende Doppelsalze. Mit Chlorzink vereinigt sich auch die freie Base zu einer Doppelverbindung von der Formel: $(C_5 H_{11} N O_2)_2 \cdot Zn Cl_2$; dieselbe wird in mikroskopischen Krystallen erhalten. Aus ihrer Zusammensetzung wurde zuerst die Formel der freien Base abgeleitet.

Das schwefelsaure Betain bildet luftbeständige, grosse Krystalle, das salpetersaure Salz zerfliessliche Nadeln. Das neutrale phosphorsaure, sowie das neutrale und das saure oxalsaure Salz krystallisiren gut, während die Salze der Weinsäure, Aepfel- und Citronensäure syrupartige Massen sind.

Oxäthyltriäthylammoniumverbindungen.

Das Oxäthyltriäthylammoniumchlorür entsteht durch directe Vereinigung von Triäthylamin mit Glycolchlorhydrin ¹⁾. Man erhitzt beide Körper mehrere Stunden lang auf 100° und erhält so eine weisse Salzmasse, welche in Wasser, sowie Alkohol, leicht löslich aus diesen in farblosen gestreiften Prismen erhalten wird. Die Zusammensetzung des Salzes ist:



Die freie Base ist aus dem Chlorür nicht dargestellt worden. Dagegen sind einige Doppelsalze desselben beschrieben. Oxäthyltriäthylammoniumchlorür-Platinchlorid, $\left[\left. \begin{array}{l} C_2 H_4 O H \\ (C_2 H_5)_3 \end{array} \right\} N Cl \right]_2 \cdot Pt Cl_4$, krystallisirt gut; das Goldchloriddoppelsalz, $\left. \begin{array}{l} C_2 H_4 O H \\ (C_2 H_5)_3 \end{array} \right\} N Cl \cdot Au Cl_3$, wird aus heissem Wasser in glänzenden goldgelben Blättchen erhalten.

Triäthylloxacetyläthylammoniumchlorür, $C_{10} H_{22} N O_2 Cl$, wird durch Erhitzen von Triäthylamin mit Monochloressigäther ²⁾ auf 100° dargestellt. Bei Anwendung von Monochloressigsäure würde das Homologe des salzsauren Betains entstehen. Man versetzt das klebrige Product mit Platinchlorid; salzsaures Triäthylamin-Platinchlorid bleibt in Lösung, während die Doppelverbindung $(C_{10} H_{22} N O_2 Cl)_2 \cdot Pt Cl_4$ in schönen Rhomben auskrystallisirt. Durch Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats im Vacuo erhält man das Chlorür rein in zerfliesslichen Nadeln, welche auch in Alkohol leicht löslich sind. Mit Goldchlorid bildet dasselbe ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz $(C_{10} H_{22} N O_2 Cl) \cdot Au Cl_3$.

Wird das Chlorür mit Silberoxyd behandelt, so erhält man nicht das entsprechende Oxyhydrat, sondern ausser Chlorsilber entsteht Al-

¹⁾ Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 7, 88.

²⁾ Hofmann, Zeitschr. f. Chem. Suppl. 1862, 166.

kohol; im Filtrat befindet sich eine krystallinische, sehr zerfliessliche Base, welche zwar neutral reagirt, aber gut charakterisirte Salze bildet. Dieselbe ist nicht analysirt worden, besitzt aber ohne Zweifel die Zusammensetzung $C_8 H_{17} NO_2$ und ist dem Betain homolog, indem sie an Stelle der 3 Methylgruppen 3 Aethylgruppen enthält.

Das Chlorür dieser Base, welches wahrscheinlich durch Vereinigung von Triäthylamin mit Monochloressigsäure zu erhalten wäre, ist nicht dargestellt, jedoch sind seine Verbindungen mit Platinchlorid und Goldchlorid bekannt. Die erstere, $(C_8 H_{18} NO_2 Cl)_2 \cdot Pt Cl_4$, krystallisirt in Rhomboëdern; die andere besitzt die Zusammensetzung:



und ist in heissem Wasser löslich.

Das salpetersaure Salz, $(C_8 H_{18} NO_2) O NO_2$, ist in Wasser und Alkohol löslich; aus seiner weingeistigen Lösung wird es durch Aether in Nadeln gefällt. — Endlich ist ein aus absolutem Alkohol krystallisirendes Jodür beschrieben von der Zusammensetzung $C_8 H_{18} NO_2 J + C_8 H_{17} NO_2$.

Aethylenoxydbasen.

Die unter dieser Bezeichnung zusammengefassten Basen entstehen durch Vereinigung von Ammoniak mit Aethylenoxyd¹⁾. Ihrer Zusammensetzung nach können sie als Derivate des Ammoniaks betrachtet werden, in dem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch Oxäthyl, $C_2 H_4 O H$, vertreten sind. Auch das Chlorür der entsprechenden Ammoniumbase, $(C_2 H_4 O H)_4 N Cl$, ist dargestellt worden.

Die drei Aminbasen bilden sich gleichzeitig, wenn man wässriges Ammoniak auf Aethylenoxyd einwirken lässt. Da die Vereinigung beider Körper unter lebhafter Wärmeentwicklung vor sich geht, muss man die Reaction durch allmäligen Zusatz von Aethylenoxyd mässigen. Man überlässt am besten das Gemisch in einer starken zugeschmolzenen Röhre sich selbst. Beim Verdampfen der erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit bleibt ein alkalischer Syrup zurück, welcher mit Salzsäure gesättigt, dann zur Trockene verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt wird. Salzsaures Trioxäthylamin, welches aus Wasser in grossen Rhomboëdern krystallisirt, ist in Alkohol unlöslich; die darin löslichen salzsauren Salze der beiden anderen Basen lassen sich dadurch trennen, dass salzsaures Monoxäthylamin auskrystallisirt, während das andere Salz in Lösung bleibt. Zweckmässiger ist die Scheidung der beiden Platinchlorid-Doppelsalze. Beim Zusatz von concentrirtem Platinchlorid zu der alkoholischen Lösung scheidet sich das schwerer lösliche salzsaure Dioxäthylamin-Platinchlorid, $\left[\begin{array}{c} (C_2 H_4 O H)_2 \\ H_2 \end{array} \right]_2 N Cl \cdot Pt Cl_4$, in orangerothern rhombischen Prismen aus;

¹⁾ Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 114, 51 und 121, 226.

der noch in Lösung befindliche Theil dieses Salzes wird durch allmöglichen Zusatz von Aether ausgefällt. Wenn die sich ausscheidenden Krystalle die Form goldgelber Blättchen zeigen, so wird abfiltrirt, da dieselben das leichter lösliche salzsaure Monoxäthylamin-Platinchlorid, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{NCl} \cdot \text{PtCl}_4$, sind. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff kann man die Chlorüre, aus diesen die Basen gewinnen (siehe unten).

Durch mehrstündiges Erhitzen von Glycolchlorhydrin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{Cl}$, mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100° erhält man die chlorwasserstoffsauren Salze des Mono- und Dioxäthylamins, welche auf obige Weise zu trennen sind.

Die drei Basen werden aus den Chlorüren durch Digeriren mit Silberoxyd gewonnen; sie sind syrupartige Flüssigkeiten, deren Eigenschaften nicht näher untersucht worden sind. Die bisher dargestellten Salze sind schon oben beschrieben.

Das Monoxäthylamin, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$, ist besonders deshalb von Interesse, da es mit Aldehydammoniak isomer ¹⁾ ist. Dem ersteren kommt ohne Zweifel, wie sich nach der Entstehung aus Glycolchlorhydrin ergibt, die rationelle Formel: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right.$ zu.

Das Trioxäthylamin vereinigt sich langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen, mit 1, 2, 3 oder 4 Moleculen Aethylenoxyd zu Polyäthylenoxydbasen, welche mit dem Eintritt der sauerstoffhaltigen Gruppen mehr und mehr ihre basischen Eigenschaften verlieren. Eine vollständige Trennung dieser Körper, sowie ihrer (nicht krystallisirenden) Salze, ist nicht gelungen.

Durch Erwärmen des Trioxäthylamins mit Glycolchlorhydrin bildet sich durch directe Addition das Tetra-oxäthylammoniumchlorür, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4\text{NCl}$, welches mit Platinchlorid ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in goldgelben Blättchen krystallisirendes Salz:



liefert. Die freie Base ist nicht dargestellt worden.

¹⁾ Lossen (Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 220) hat auf die Existenz einer dritten isomeren Base, des Aethoxylamins, hingewiesen, welches wahrscheinlich neben Hydroxylamin durch nascirenden Wasserstoff aus Salpetersäureäther entsteht.

Salze des äthylirten Productes, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ (Aethoxyläthylamin), sind dargestellt worden.

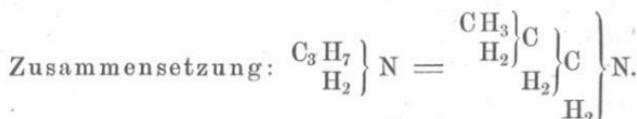
Propyl-Amine und -Ammoniumbasen.

Da in den zu dieser Gruppe gehörenden Körpern das Radical Propyl, C_3H_7 , auftritt, ausser dem normalen Propyl jedoch ein isomeres, das Pseudo- oder Isopropyl existirt, so ist die Zahl der möglichen Propylbasen eine ansehnliche. Nur ein Theil derselben ist bekannt, genauer erforscht sammt ihren Salzen und sonstigen Derivaten ist keine der Propylbasen. Die beiden primären Amine, das Propyl- und Isopropylamin, sind dargestellt worden.

Historisch interessant ist die Thatsache, dass frühere Beobachter das Trimethylamin mit Propylamin verwechselten, bis Hofmann, geleitet von der Zusammensetzung des mit Jodmethyl entstehenden Productes, den Beweis führte, dass die Base eine tertiäre sei, da nur ein Methyl aufgenommen werde, und Tetramethylammoniumjodür entstehe (vergl. S. 15).

Basen, welche sich vom normalen Propylalkohol ableiten.

Propylamin.



Ein natürliches Vorkommen des Propylamins ist nicht beobachtet worden, dagegen ist dasselbe wahrscheinlich in dem Knochenöl neben vielen anderen Basen enthalten.

Das Propylamin ist eine wasserhelle, ammoniakalisch nach See-fischen riechende Flüssigkeit, welche bei 49 bis 50° (unter 761 mm Druck) siedet und mit leuchtender Flamme brennt. Es löst sich unter Wärmen-entwicklung leicht in Wasser. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,7283 (bei 0°), 0,7134 (bei 21°).

Das normale Propylamin ist aus dem cyansauren Propyläther und dem Propionitril dargestellt worden. Ersterer wird, gemengt mit dem ihm polymeren Cyanursäure-Propyläther, durch Erwärmen von normalem Jodpropyl mit cyansaurem Silber¹⁾ erhalten. Beim Erhitzen mit Aetzkali liefert dies Gemenge die Base, welche für sich oder in Salzsäure aufgefangen wird.

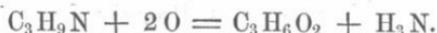
¹⁾ Silva Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 380.

Zur Darstellung von Propylamin aus Propionitril¹⁾ bringt man 1 Thl. des letzteren mit einer Mischung von 4 Thln. englischer Schwefelsäure und 36 Thln. Wasser oder noch besser einem Gemisch von 14 Thln. Alkohol, 14 Thln. Salzsäure (von 20 p. C.) und 6 Thln. Wasser und mit überschüssigem Zink zusammen. Man muss dafür sorgen, dass der entstehende Wasserstoff möglichst lange mit obigem Reductionsgemisch in Berührung bleibe. Zu diesem Zwecke leitet man den mit unzersetztem Propionitril beladenen Wasserstoff aus dem ersten Entwicklungsgefäss durch mehrere Woulff'sche Flaschen, welche mit dem Reductionsgemisch beschickt sind, und schliesslich durch mehrere verticale lange Röhren, welche mit Zink gefüllt sind, und in welchen ein langsamer Strom von weingeistiger Salzsäure herabfliesst. Die gesammte nach beendigter Einwirkung erhaltene Flüssigkeit wird eingedampft, das Zink mit kohlen-saurem Natron gefällt, und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der alkoholische Auszug enthält das salzsaure Propylamin, aus welchem durch Aetzbaryt oder Kalk die reine Base gewonnen werden kann. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig gute, da sie gegen 72 Proc. der theoretischen beträgt.

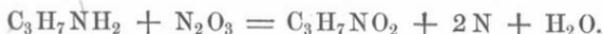
Durch Erhitzen von normalem Propylbromür mit Ammoniak entstehen die bromwasserstoffsäuren Salze verschiedener Basen, welche nach ihrer Abscheidung mittelst Kali durch Fraktioniren getrennt werden können (s. C. Schmidt, Ztschr. Chem. 1870, 576).

Reactionen und Umwandlungen des Propylamins. Die Lösungen von Eisen-, Thonerde-, Nickel-, Kobalt-, Blei- und Kupfersalzen werden durch wässriges Propylamin gefällt; die Niederschläge sind jedoch im Fällungsmittel unlöslich. Silberoxyd löst sich in demselben auf. —

Wird Propylamin mit einer Mischung von saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure eingeschlossen und auf 80° bis 90° erhitzt, so entsteht neben Propionsäure Ammoniak:



Wird angesäuertes salzsaures Propylamin mit salpetrigsäurem Kali erwärmt, so entsteht salpetrigsaurer Propyläther (Hofmann):



Ganz anders gestaltet sich die Reaction, wenn man salzsaures Propylamin mit salpetrigsäurem Silber zersetzt und das Filtrat, welches salpetrigsäures Propylamin enthält, erwärmt. Wesentlich zerfällt dasselbe in Stickstoff, Wasser und Propylalkohol nach folgender Gleichung:

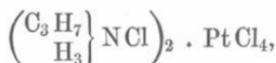


Salpetrigsäures Propylamin

¹⁾ Mendius, Ann. Chem. Pharm. 121, 129; ferner Siersch, Ann. Chem. Pharm. 144, 137.

Der hierbei erhaltene Propylalkohol ist auffallenderweise Iso-propylalkohol: $C \begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{Bmatrix} OH$. Ganz entsprechenden Fällen von Umagerungen in Radicalen begegnen wir bei den Butylaminen. — Bei dieser Reaction entsteht immer in geringen Mengen ein stickstoffhaltiges Oel, welches nach seinem Siedepunkt (200 bis 205⁰) und seiner Zusammensetzung Nitrosodipropylin, $(C_3H_7)_2 \begin{Bmatrix} \\ NO \end{Bmatrix} N$, ist. Dasselbe ist, bei einem specifischen Gewicht von 0,924 (bei 14⁰), sehr schwer in Wasser löslich.

Salze des Propylamins. Als starke Base bildet das Propylamin mit Leichtigkeit Salze, welche jedoch nur zum geringen Theil bekannt sind. Das salzsaure Propylamin, $(C_3H_7)_2 \begin{Bmatrix} \\ H_3 \end{Bmatrix} NCl$, krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen quadratischen Tafeln, welche an der Luft zerfliessen; in Aether ist das Salz unlöslich. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt es wenig über 100⁰ zu einem Oel und kann ohne Zersetzung sublimirt werden. — Salzsaures Propylamin-Platinchlorid:



wird in dunkelgoldgelben klinorhombischen Tafeln erhalten, welche in Alkohol, sowie in heissem Wasser löslich, in Aether unlöslich sind. Wird diese Verbindung mit Kalilauge erwärmt, so findet plötzliche Zersetzung unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe statt. — Das schwefelsaure Propylamin ist krystallisirbar, jedoch höchst zerfliesslich.

Von den übrigen normalen Propylbasen ist das Tripropylamin und das Tetrapropylammoniumoxydhydrat bisher dargestellt worden. Durch Erhitzen von normalem Propyljodür mit alkoholischem Ammoniak ¹⁾ (bei 100⁰), Zersetzung der entstandenen Salze mit Natronlauge und nach nochmaligem Behandeln der abgeschiedenen Basen mit Propyljodür entsteht wesentlich Tetrapropylammoniumjodür, welches aus seiner wässrigen Lösung durch Aetznatron als feste Krystallmasse ausgeschieden wird. Durch Silberoxyd resultirt eine Lösung von Tetrapropylammoniumoxydhydrat, $(C_3H_7)_4NOH$, welches selbst eine höchst zerfliessliche Masse ist. Durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid erhält man ein gut krystallisirendes rothes Doppelsalz. Die Base zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Propylen und Tripropylamin nach der Gleichung:



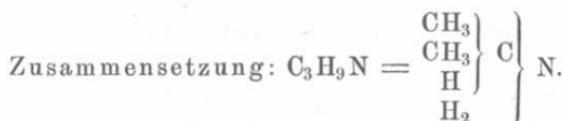
¹⁾ Römer, Berl. chem. Ges. 6, 786.

Letzteres, in Salzsäure gelöst, liefert mit Platinchlorid ein in ziegelrothen Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, $\left[\begin{matrix} (C_3H_7)_3 \\ H \end{matrix} \right] NCl \Big]_2 \cdot PtCl_4$.

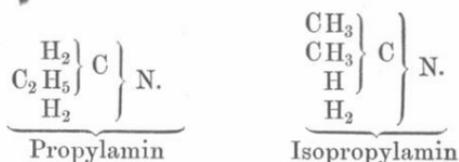
Durch längeres Erhitzen von Propylamin mit überschüssigem Jodäthyl ist eine Aethyl und Propyl enthaltende Verbindung, das Propyltriäthylammoniumjodür ¹⁾, $\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right\} NJ$, gewonnen worden. Dasselbe bildet farblose, fettglänzende Blätter, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch Erwärmen der wässerigen Lösung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Lösung, welche das Propyltriäthylammoniumoxydhydrat enthält. Das Chlorür desselben liefert mit Platinchlorid eine in orangeröthen Octaëdern krystallisirende Doppelverbindung, $\left[\begin{matrix} C_3H_7 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right] NCl \Big]_2 \cdot PtCl_4$, welche in Wasser und Weingeist löslich ist.

Von den Basen, welche Isopropyl enthalten, sind mehrere dargestellt; die nähere Kenntniss derselben, ihrer Verbindungen und Reactionen ist jedoch höchst unvollkommen.

Isopropylamin.



Die Isomerie des Isopropylamins mit dem normalen Propylamin beruht auf der verschiedenen Constitution des Propyls; das normale ist als äthylirtes Methylamin, das Isopropylamin als dimethylirtes Methylamin zu betrachten,

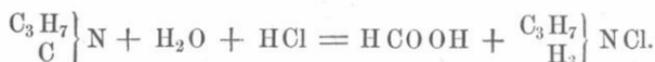


Das Isopropylamin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem, schwach an Häringslake erinnerndem Geruch, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. In seinem Siedepunkte und specifischen Gewichte unterscheidet es sich von dem isomeren Propylamin. Dieses siedet bei 49° bis 50°, das Isopropylamin bei 31,5 (unter 743 mm Druck); das specifische Gewicht des letzteren ist 0,690 (bei 18°) (das des

¹⁾ Mendius, Ann. Chem. Pharm. **121**, 136.

normalen 0,7134 bei 21°). Die gleichen Beziehungen finden sich bei den anderen Propylverbindungen, von denen die normalen höheren Siedepunkt und grössere Dichtigkeit besitzen, als die isomeren.

Das Isopropylamin wurde zuerst in Verbindung mit Jodwasserstoff von Berthelot und de Luca¹⁾ durch Erhitzen von Allyljodür mit Ammoniakwasser als Nebenproduct erhalten, welches durch Verunreinigung des Jodallyls mit Isopropyljodür entstanden war. — Leicht ist die reine Base aus dem Isopropylcyanür (-carbylamin) $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C} \end{matrix} \right\} \text{N}^2$) zu gewinnen. Dasselbe, welches durch Einwirkung von Isopropyljodür auf trockenes Cyansilber dargestellt werden kann, zerfällt durch Einwirkung verdünnter Salzsäure nach folgender Gleichung in Ameisensäure und salzsaures Isopropylamin:



Man erhitzt am besten das Gemenge im geschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 120° bis 140°; dann wird der Inhalt durch Destillation von der Ameisensäure befreit und stark eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, welcher das salzsaure Propylamin löst. — Die Entstehung von Isopropylamin aus rohem Isobuttersäurenitril (welches aus Isopropyljodür und Cyankalium dargestellt wird) bei der Destillation mit Salzsäure hat ihren Grund in der Anwesenheit von Isopropylcyanür, $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C} \end{matrix} \right\} \text{N}$. Neben der primären Base bildet sich hierbei übrigens auch Diisopropylamin, welches durch fractionirte Destillation von jener getrennt werden kann.

Salze des Isopropylamins. Das salzsaure Isopropylamin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl}$, krystallisirt in sehr zerfliesslichen Nadeln, welche bei 139,5° schmelzen; seine Verbindung mit Platinchlorid, $\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, bildet schöne goldglänzende Schüppchen, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Nach Gautier krystallisirt dasselbe in abgeplatteten Nadeln, welche in Wasser ziemlich löslich sind.

Ueber das Verhalten der Base zu Metallsalzen, sowie über sonstige Reactionen ist kaum etwas bekannt. Wird das salzsaure Isopropylamin mit salpetrigsäurem Silber zersetzt, so erhält man als Hauptproduct Isopropylalkohol.

1) Jahresber. d. Chem. 1854, 482.

2) Gautier, Ann. Chem. Pharm. 149, 155.

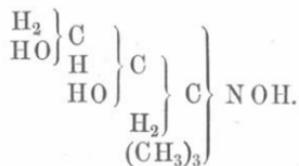
Das Diisopropylamin, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, dessen Gewinnung aus Isobuttersäurenitril oben mitgetheilt wurde, entsteht auch in kleinen Mengen neben Triisopropylamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isopropyljodür. — Die Base ist eine wasserhelle ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von 0,722 specif. Gew. (bei 22°), leicht entzündbar, siedet bei 83,5 bis 84° (743 mm Druck); sie löst sich schwer in Wasser.

Das salzsaure Diisopropylamin bildet kleine zerfliessliche Nadeln, seine Verbindung mit Platinchlorid schöne rothgelbe Tafeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Das Triisopropylamin ist bisher noch nicht rein dargestellt worden; über die Ammoniumbase ist nichts bekannt.

Trimethylglycerammoniumverbindungen.

Durch Erhitzen von Monochlorhydrin des Glycerins, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{Cl}$, mit verflüssigtem Trimethylamin im geschlossenen Rohre (bei 100°)¹⁾ vereinigen sich beide Körper zu Trimethylglycerammoniumchlorür, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NCl}$, welches in feinen, weissen, in Wasser leicht löslichen, Nadeln krystallisirt. Durch Zusatz von Goldchlorid zu der wässerigen Lösung erhält man neben einem amorphen Salz das Golddoppelsalz, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$, in kleinen orangefarbenen, stark glänzenden Krystallen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bei 190° zu einem dunkelgelben Oele schmelzen. Die Ammoniumbase, von welcher sich diese Salze ableiten lassen, ist nicht dargestellt; ihre rationelle Bezeichnung würde sein: Dioxypropyltrimethylammoniumoxydhydrat; als rationelle Formel ist mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende zu betrachten:



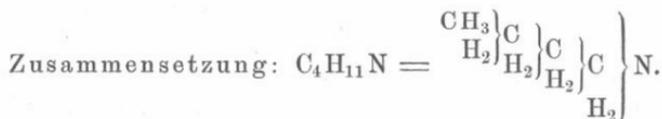
¹⁾ Victor Meyer, Berl. chem. Ges. 2, 186.

Butylamine und Butylammoniumbasen.

Da vier Butylalkohole existiren, so konnte man auch erwarten, dass vier entsprechende Butylamine existiren, primäre Basen, welche miteinander isomer sind; in der That sind diese vier Amine dargestellt worden. Weniger erforscht sind die übrigen Butylbasen.

Basen, welche sich vom normalen Butylalkohol (Siedepunkt 116°) ableiten.

Normales Butylamin.



Dasselbe ist in reinem Zustande aus cyansaurem Butyläther mittelst Kalihydrats und aus Buttersäurenitril durch nascirenden Wasserstoff gewonnen worden. Vielleicht ist das von Anderson ¹⁾ im Knochenöl entdeckte Petinin normales Butylamin.

Das Butylamin ist eine wasserhelle, ammoniakalisch riechende und stark ätzende (auch Kork und Kautschuk angreifende) Flüssigkeit, welche wegen hohen Grades von Hygroskopicität an der Luft raucht. Der Siedepunkt liegt bei 75,5° (unter 740 mm Druck), nach Linnemann zwischen 76° und 77° ²⁾, das specifische Gewicht beträgt 0,7553 (bei 0°), 0,7333 (bei 26°).

Zur Darstellung aus cyansaurem Butyl ³⁾ (welches durch Erhitzen von normalem Chlorbutyl und cyansaurem Kali mit Alkohol auf 100° bis 110° in geschlossenen Röhren erhalten wird), erwärmt man dasselbe mit festem Aetzkali im Kolben mit Rückflusskühler und Quecksilberverschluss zwei Tage lang; dann wird bis zur Trockne destillirt, der Rückstand, mit Wasser befeuchtet, nochmals erhitzt. Die entweichenden Dämpfe fängt man in verdünnter Salzsäure auf. Nach Verdampfung dieser Lösung wird der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, um Salmiak zu entfernen. Der weingeistige Extract enthält die chlorwasserstoffsäuren Salze von Mono-, Di- und Tributylamin. Man stellt aus dem trockenen Gemenge der drei Basen, welches durch Destil-

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1847, 651.

²⁾ Der Siedepunkt des Petinins ist zu 80° (circa) angegeben worden.

³⁾ Lieben u. Rossi, Ann. Chem. Pharm. 158, 172.

lation der trockenen Salze mit Aetzkalk erhalten wird, durch öfteres Fractioniren das Butylamin rein dar.

Zur Gewinnung der Base aus Butyronitril ¹⁾, C_3H_7CN , wird 1 Thl. desselben mit 6 Thln. englischer Schwefelsäure, 10 Thln. Alkohol und 80 Thln. Wasser vermischt und mit überschüssigem Zink in Berührung gebracht. Nach der ersten Einwirkung destillirt man ab, bringt das Destillat wieder mit dem Zink zusammen und wiederholt die Operation am besten 20 bis 25 Mal. Nachdem dann das schwefelsaure Zink möglichst durch Auskrystallisiren entfernt ist, zersetzt man die Mutterlauge mit Aetzkali und zieht das ausgeschiedene Butylamin mit Aether aus. Durch Neutralisiren der ätherischen Lösung mit Salzsäure wird das Butylammoniumchlorür, und zwar durchschnittlich 28 Thle. aus 100 Thln. Nitril, gewonnen.

Das Butylamin erzeugt in Silber-, Kupfer- und Thonerdelösungen Niederschläge, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflösen.

Das Verhalten des salpetrigsauren Butylamins, dessen Lösung durch Zersetzung von salzsaurem Butylamin mit salpetrigsaurem Silber erhalten wird, entspricht dem des salpetrigsauren Propylamins (s. S. 52), beide liefern beim Erwärmen nicht die normalen, sondern die Isoalkohole. In diesem Falle entsteht Gährungsbutylalkohol (vom Siedepunkt 105^0 bis 110^0).

Salze des Butylamins. Das salzsaure Butylamin, $\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ H_3 \end{matrix} \right\} NCl$, trocknet über Schwefelsäure zu einer blättrig-krystallinischen, fettglänzenden Masse ein, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Sie schmilzt bei 195^0 . Die Verbindung mit Platinchlorid, $\left(\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ H_3 \end{matrix} \right\} NCl \right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in goldgelben, rhombischen Blättern (oder in zugespitzten Säulen) und ist in kaltem Wasser oder Alkohol schwer, in heissem leicht löslich.

Normales Dibutylamin ²⁾.

Zusammensetzung: $\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \\ H \end{matrix} \right\} N$.

Dasselbe entsteht, wie schon oben bemerkt, bei der Behandlung von cyansaurem Butyl, sowie auch von rohem Valeronitril (Butylcyanür) (dies Lehrb. I, 292) mit festem Kali als Nebenproduct. Man gewinnt dasselbe als eine bei etwa 160^0 siedende Flüssigkeit. Seine Verbindung mit Salzsäure liefert mit Platinchlorid ein in langen gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches in Wasser erwärmt schmilzt, ehe es sich löst.

¹⁾ Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 162, 3.

²⁾ Lieben u. Rossi, a. a. O. S. 175.

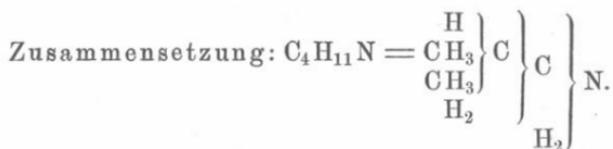
Normales Tributylamin ¹⁾.

Das jodwasserstoffsäure Salz dieser Base, sowie Tetrabutylammoniumjodür, sind die Hauptproducte der Einwirkung von normalem Jodbutyl auf das bei der Behandlung von Valeronitril mit Kali erhaltene Gemenge der Butylbasen in geschlossenen Röhren. Nachdem durch Erwärmen des Inhalts der Alkohol verjagt ist, wird die Masse mit concentrirter Kalilauge in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. Nach einiger Zeit haben sich drei Flüssigkeitsschichten gebildet, die obere ist wesentlich Tributylamin, die mittlere, beim Erkalten erstarrende, Tetrabutylammoniumjodür, die untere eine alkalische Lösung von Jodkalium. Durch mehrmaliges Fractioniren erhält man das reine Tributylamin als eine zwischen 211° bis 215° siedende, ölige Flüssigkeit, deren specif. Gewicht 0,791 (bei 0°) 0,7782 (bei 20°) beträgt. In Wasser ist die Base kaum löslich. Von den Salzen ist nur das salzsaure Tributylaminplatinchlorid beschrieben, welches kleine, zu Gruppen vereinigte, in Wasser schwer lösliche Nadeln bildet.

Das Tetrabutylammoniumoxydhydrat ist zwar nicht näher untersucht, aber seine Bildung aus dem Jodür mittelst Silberoxyd ist bewiesen. Das Tetrabutylammoniumjodür, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ}$, krystallisirt aus wässriger Lösung in weissen, luftbeständigen Blättern, welche auch in Alkohol löslich sind.

Basen, welche sich von dem Gährungsbutylalkohol (vom Siedepunkt 108° bis 109°) ableiten.

Isobutylamin.



Das Isobutylamin ist eine farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem und zugleich aromatischem Geruch, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; es brennt mit leuchtender Flamme. Sein specif. Gewicht ist 0,7357 (bei 15°), sein Siedepunkt liegt unter normalem Druck

¹⁾ Lieben u. Rossi, Ann. Chem. Pharm. 165, 113.

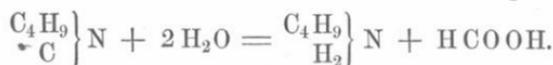
bei 67,5 (Linnemann) (nach Wurtz zwischen 69° und 70°, nach Reimer zwischen 62° und 65°). Durch Stehen an der Luft bilden sich Krystalle des kohlen-sauren Salzes.

Diese Base ist auf verschiedenen Wegen dargestellt worden; Wurtz¹⁾ erhielt sie zuerst aus cyansaurem (resp. cyanursaurem) Butyläther. Man wendet das bei der Destillation von 2 Thln. butylätherschwefelsaurem Kali und 1 Thl. cyansaurem Kali gewonnene teigige Product, ein Gemenge beider Aether, direct an. Die alkoholische Lösung desselben wird mit festem Kali erhitzt, die entweichenden Dämpfe fängt man in Salzsäure auf. Zur Bereitung der trocknen Base wird die salzsaure Verbindung durch Schmelzen entwässert und dann mit Aetzkalk destillirt. Werden ursprünglich 100 Grm. Isobutylalkohol angewendet, so beträgt die Ausbeute an reinem Butylamin 9 Grm.

Auch durch Erhitzen von Isobutylbromür mit alkoholischem Ammoniak²⁾ auf 150° (im geschlossenen Rohr) ist die Base zugleich mit Di- und Triisobutylamin erhalten worden. Die Trennung derselben ist durch Fractioniren nur annähernd möglich; mit Hülfe von Oxalsäureäther (nach A. W. Hofmann's Methode) gelingt sie vollkommen. Man versetzt die am niedrigsten siedende Fraction mit dem Aether und gewinnt so das schön krystallisirende Diisobutyloxamid, $C_2O_2 \left(N \begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ H \end{smallmatrix} \right)_2$, welches mit Kali destillirt Isobutylamin liefert. —

Das aus Isobutyljodür durch salpétrigsaures Silber dargestellte Nitrobutan, $C_4H_9(NO_2)$, wird durch Eisen und Essigsäure glatt zu Isobutylamin reducirt (Demole, Berl. chem. Ges. 7, 711).

Auch beim Erhitzen von isobutylsulfosauren Salzen mit Ammoniak bildet sich die Base, wenn auch in sehr geringen Mengen. — Endlich ist dieselbe aus Isobutylcyanür (-carbylamin)³⁾, $\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ C \end{matrix} \right\} N$, erhalten worden, welches mit Wasser oder Salzsäure erhitzt in der dieser Körperklasse eigenen Weise sich in Ameisensäure und Isobutylamin spaltet:



Das Verhalten der Base gegen Metallsalzlösungen ist dem des Ammoniaks im Allgemeinen ähnlich; jedoch lösen sich die in Nickel- und Cadmiumsalzen entstandenen Niederschläge im überschüssigen Fällungsmittel nicht auf, während Thonerde darin löslich ist. — Gallertartige Kieselsäure wird in merklicher Menge von der Base aufgelöst.

Die Zersetzung des aus salzsaurem Isobutylamin und salpétrigsaurem Silber erhaltenen in Wasser gelösten salpétrigsauren Salzes der Base ist

1) Wurtz, Ann. Ch. Phys. [3] 42, 164.

2) Reimer, Berl. chem. Ges. 3, 756.

3) Gautier, Ann. Chem. Pharm. 152, 223.

deshalb bemerkenswerth, weil sich nicht Isobutylalkohol, sondern der isomere tertiäre Butylalkohol, das Trimethylcarbinol, bildet. Es findet demnach, wie auch bei dem Zerfallen des salpetrigsauren Butylamins (S. 57) eine Umlagerung in dem Butylradical statt, welche einer näheren Erklärung völlig ermangelt.

Das Isobutylamin vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff zu isobutylsulfocarbaminsaurem Isobutylamin, $\text{CS} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{SN} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$, welches beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid das Isobutylsenföf liefert.

Von den Salzen ist nur das chlorwasserstoffsäure und dessen Verbindungen mit Platin- und Goldchlorid beschrieben worden.

Das salzsaure Isobutylamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N Cl}$, krystallisirt aus Alkohol in unregelmässigen, zerfliesslichen Nadeln (1 Thl. des Salzes löst sich in 0,73 Thln. Wasser bei 15°). Bei 160° schmilzt dasselbe und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse von Perlmutterglanz. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen. Das salzsaure Isobutylamin-Platinchlorid, $\left(\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N Cl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, ist in Alkohol und Wasser schwer löslich und bildet goldgelbe Schüppchen (aus Alkohol krystallisirt mikroskopische rhombische Tafeln). — Salzsaures Isobutylamin-Goldchlorid, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N Cl} \cdot \text{AuCl}_3$, wird in gelben Tafeln erhalten, welche bei etwa 100° schmelzen.

Das Diisobutylamin, $\left. \begin{array}{l} (\text{C}_4\text{H}_9)_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, sowie das Triisobutylamin entstehen neben der primären Base durch Einwirkung von Ammoniak auf Isobutylbromür. Die zwischen 110° und 130° siedende Fraction des durch Zersetzung mit Kalihydrat erhaltenen Productes enthält wesentlich Diisobutylamin; man behandelt dieselbe mehrere Tage lang mit Oxaläther, um zu dem Aethyläther der Dibutyloxaminsäure, $\text{C}_2\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$, zu gelangen. Dies Product wird mit Kali erhitzt; eine alkoholische Lösung der secundären Base destillirt über, welche zur Gewinnung der reinen Base in gewöhnlicher Weise verarbeitet wird.

Das reine Diisobutylamin siedet zwischen 120 und 122°. Seine salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Zur Darstellung von Triisobutylamin wird das höher, als 130°, siedende Destillat einige Zeit mit Isobutylbromür erwärmt. Durch Erhitzen mit Kali erhält man die Base, welche bei 177° bis 180° siedet. Auffallender Weise gelingt es nicht, durch stärkeres Erwärmen Tetraiso-

butylammoniumbromür zu gewinnen. Die Einwirkung scheint vorübergehend zu erfolgen, da sich neben bromwasserstoffsäurem Triisobutylamin Butylen bildet.

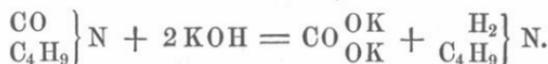
Das Butylamin, welches dem secundären Butylalkohol (Butylenhydrat) entspricht, wird durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Löffelkrautöl erhalten, welches nach Hofmann¹⁾ das entsprechende Butylsenföl ist. Das nicht näher beschriebene Amin siedet bei 63°.

Trimethylcarbinamin.



demnach als trimethylirtes Methylamin zu betrachten. Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme brennbar und leicht in Wasser löslich; es siedet bei 45° bis 46° (unter 740 mm Druck) und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,6987 (bei + 15°).

Als Ausgangspunkt zur Darstellung der Base dient das Isobutyljodür, von welchem 50 Thle. mit 42 Thln. trockenem cyansaurem Silber²⁾ mehrere Stunden lang im Wasserbade erwärmt werden. Es entsteht eine feste Doppelverbindung von Jodsilber mit cyansaurem Butyl; letzteres verhält sich jedoch genau, wie der cyansaure Aether des Trimethylcarbinols. Wird dasselbe nämlich mit festem Aetzkali (60 Thln.) innig gemischt und in mehreren Portionen in Verbrennungsröhren bis zum Schmelzen erhitzt, so entweichen Dämpfe von Trimethylcarbinamin. Die Bildung der Base wird durch folgende Gleichung erläutert:



Dieselben fängt man in verdünnter Salzsäure auf; der trockene Rückstand liefert bei Destillation mit Aetzkalk die reine Base.

Von den Salzen des Trimethylcarbinamins ist nur das chlorwasserstoffsäure und dessen Verbindung mit Platinchlorid dargestellt.

Das erstere wird als eine weisse aus vierseitigen, mikroskopischen Tafeln bestehende Krystallmasse erhalten. 1 Thl. des Salzes löst sich in 1,7 Thln. Wasser (von 15°). Dasselbe schmilzt gegen 250° und geräth bei höherer Temperatur in ein regelmässiges Sieden. Beim Erkalten verwandelt sich die geschmolzene Substanz in eine blättrige, sehr lockere Masse von beinahe vierfachem Volumen. — Die Platinverbindung, $\left(\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{N Cl})_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$, wird als gelbes Pulver erhalten.

¹⁾ Berl. chem. Ges. 7, 513.

²⁾ Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 162, 19. A. W. Hofmann konnte L.'s Angaben nicht bestätigen. (Vergl. Berl. chem. Ges. 7, 514.)

Bei der Zersetzung von dem salpetrigsauren Salze der Base, dessen Lösung durch Zersetzung des chlorwasserstoffsaurigen Salzes mit salpetrigsaurem Silber gewonnen wird, tritt als Hauptproduct Trimethylcarbinol auf. In diesem Falle zeigt sich also das Radical keiner Umwandlung fähig (vergl. S. 57, 60).

Basen, welche das Radical des tertiären Butylalkohols mehrmals enthalten, sind noch nicht bekannt.

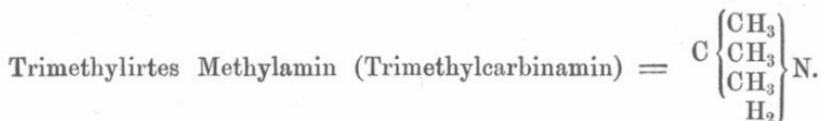
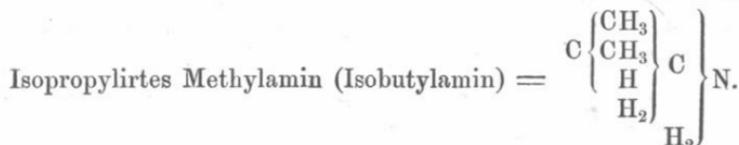
Die von allen Butylbasen am genauesten erforschten primären Amine zeigen bei ihrer gleichen Zusammensetzung interessante physikalische Unterschiede. Eine Vergleichung der Siedepunkte und der specifischen Gewichte zeigt, wie aus der unten folgenden Zusammenstellung hervorgeht, eine um so grössere Abnahme dieser Werthe, je mehr sich die Constitution des Radicals von der normalen entfernt.

	Siedepunkt	Specif. Gew.
Normales Butylamin	76,5	0,7401 (bei 20 ^o)
Isobutylamin	67,5	0,7357 (bei 15 ^o)
Secundäres Butylamin	63,0	nicht bestimmt.
Trimethylcarbinamin	46,0	0,6987 (bei 15 ^o)

Eine Vergleichung der obigen Siedepunkte mit denen der entsprechenden Butyljodüre ergiebt fast genau die gleichen Differenzen (circa 53^o).

Basen, welche mehrere isomere Butyle, und solche, welche neben Butyl Methyl, Aethyl oder Propyl enthalten, sind noch nicht dargestellt worden. Dass auf diesem Gebiete zahlreiche Isomerien zu erwarten sind, bedarf nicht der besonderen Erläuterung.

Der Uebersicht halber seien noch die rationellen Formeln und Bezeichnungen der vier primären Amine aufgeführt:



Das noch nicht näher untersuchte, dem Butylenhydrat entsprechende,

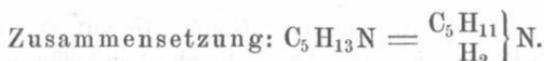


Amyl-Amine und -Ammoniumbasen.

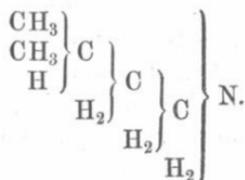
Von den fünf bekannten Amylalkoholen lassen sich eben so viele primäre Amylamine ableiten; die Zahl der übrigen möglichen Amylbasen und der denkbaren Isomeriefälle ist eine sehr grosse. Von den primären Amylaminen sind bisher nur zwei dargestellt worden, das dem Gährungsamylalkohol und das dem sogenannten Amylenhydrat entsprechende Amylamin. Ersteres führt in der chemischen Literatur den Namen Amylamin, das andere Isoamylamin.

Basen, welche sich vom Gährungsamylalkohol ableiten.

Amylamin.



Die rationelle Bezeichnung dieser Base ist isobutyliertes Methylamin:



Das Amylamin, eine Flüssigkeit von brennend-bitterem Geschmack und ammoniakalischem, an Amylverbindungen erinnerndem Geruch, siedet bei 95° (unter 758 mm Druck nach Anderson bei 97°). Sein specif. Gewicht beträgt 0,7503 bei 18°. Es brennt mit leuchtender Flamme und ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Das Amylamin wurde zuerst¹⁾ durch Erhitzen eines Gemenges von cyansaurem und cyanursaurem Amyl (aus amyliätherschwefelsaurem und cyansaurem Kali) mit starker Kalilauge gewonnen (vergl. dies Lehrb. I, 315). Die mit den Wasserdämpfen übergehende Base wird in Salzsäure aufgefangen, und der Rückstand dieser Lösung in bekannter Weise auf das reine Amylamin verarbeitet. Jedoch entstehen nach Silva²⁾ stets noch Di- und Triamylamin, von denen das Amylamin durch fractionirte Destillation getrennt werden kann.

¹⁾ Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 71, 330.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1867, 502.

Aus Amyljodür, resp. Chlorür kann durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak¹⁾ die Base ebenfalls gewonnen werden, jedoch bilden sich vorwiegend höher amylierte Basen. Die Trennungsmethode mittelst Oxaläthers (vergl. S. 7) ist in diesem Falle noch nicht erprobt worden, wird jedoch ohne Zweifel zum Ziele führen.

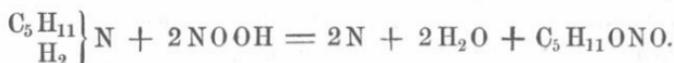
Das Amylamin bildet sich ferner durch Erhitzen von amyliätherschwefelsaurem Kalk (oder Baryt) mit weingeistigem Ammoniak auf 250° (Berthelot²⁾), durch trockene Destillation von Leucin (Schwanert³⁾). Letztere Entstehungsweise ist analog der Bildung von Methylamin aus Glycocoll, von Aethylamin aus Alanin (vergl. S. 9, 25). — Durch Einwirkung eines Reductionsgemisches (Zink und Salz- oder Schwefelsäure) auf Valeronitril⁴⁾ entsteht dasselbe Amylamin. Es ist zweckmässig, das Nitril möglichst lange der reducirenden Wirkung auszusetzen. — Amylcyanür (-carbylamin), $\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ C \end{matrix} \right\} N$, zerfällt durch Säuren in Ameisensäure und Amylamin.

Amylamin wird beim Erhitzen einer Lösung von Horn oder Wolle in Kalilauge neben Ammoniak und brenzlichen Oelen erhalten. — Die Base ist auch, wie so viele homologe Körper, im Knochenöl aufgefunden worden; sie bildet sich beim Faulen von Hefe und Weizenmehl. — Unter den Destillationsproducten von irischem Torf ist eine Base als Caespitin beschrieben worden, welche gleiche Zusammensetzung und fast gleichen Siedepunkt mit dem Amylamin besitzt. Aus dem Verhalten gegen Jodäthyl ist gefolgert worden, das Caespitin sei eine tertiäre Base. Zur Entscheidung dieser Frage sind noch weitere Untersuchungen nöthig.

Umwandlungen des Amylamins. Durch ein Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird die Base beim Erwärmen auf 80° vollkommen unter Bildung von Ammoniak und Valeriansäure oxydirt. — Durch Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen Substitutionsproducte, welche nicht näher untersucht sind. — Leitet man Chlorcyan in eine ätherische Lösung der Base, so bildet sich neben salzsaurem Amylamin

Amylcyanamid, $\left. \begin{matrix} CN \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix} \right\} N$. — Durch Behandeln einer angesäuerten Lösung

von salzsaurem Amylamin mit salpetriger Säure entsteht ausser Stickstoff und Wasser salpetrigsaures Amyl:



1) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 20.

2) Ann. Chem. Pharm. 87, 372.

3) Ann. Chem. Pharm. 102, 225.

4) Mendius, Ann. Chem. Pharm. 121, 143.

Schwefelkohlenstoff vereinigt sich direct mit 2 Moleculen Amylamin

zu der Verbindung $\text{CS} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_5 \text{H}_{11} \end{array} \right\} \\ \text{SN} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \text{C}_5 \text{H}_{11} \end{array} \right\} \end{array} \right\}$, welche sich in schönen Krystallen

ausscheidet. Dieselbe wurde früher für Thialdin gehalten, ist jedoch amylnulfocarbaminsäures Amylamin. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid Amylsenföhl, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5 \text{H}_{11} \\ \text{C S} \end{array} \right\} \text{N}$.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Amylamin²⁾ mit Kalihydrat und Chloroform, so entsteht Amylcarbylamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5 \text{H}_{11} \\ \text{C} \end{array} \right\} \text{N}$, welches sich durch seinen betäubenden, allen diesen Cyanüren eigenen Geruch verräth.

Durch Einwirkung von Aldehyden auf das Amylamin bilden sich unter Wasserabspaltung Diamine, welche das Amylradical enthalten.

Salze des Amylamins. Lässt man Amylamin an der Luft stehen, so bekleiden sich die Gefässwände mit Krystallen des kohlen-sauren Salzes. — Das salzsaure Amylamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5 \text{H}_{11} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{NCl}$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, fettig anzufühlenden Schuppen, welche in Wasser leicht löslich, jedoch nicht zerfliesslich sind. Die Verbindung mit Platinchlorid, $\left(\left. \begin{array}{l} \text{C}_5 \text{H}_{11} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, wird aus ihrer heissen, wässrigen Lösung in goldgelben Blättchen erhalten. — Das bromwasserstoffsäure Amylamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5 \text{H}_{11} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{NBr}$, ist durch vorsichtigen Zusatz von Brom zu Amylamin in Lösung dargestellt worden, während ein öliges Substitutionsproduct sich ausscheidet. Nach dem Eindampfen der Lösung wird der Rückstand mit Alkohol behandelt, aus welchem das Salz in weissen Blättchen krystallisirt. In Wasser ist dasselbe leicht löslich.

Der Amylaminalaun, $\left. \begin{array}{l} \text{Al}''' \\ \text{C}_5 \text{H}_{11} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N} \left\} \text{S}_2 \text{O}_8 + 12 \text{H}_2 \text{O}$, ist dem Kalialaun isomorph; seine Krystalle sowie seine Lösung wirken drehend auf den polarisirten Lichtstrahl.

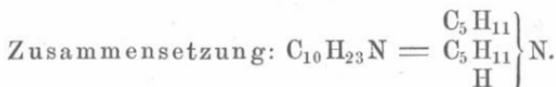
Von den Reactionen des Amylamins auf Metallsalzlösungen ist zu erwähnen, dass die Fällungen in Silber-, Kupfer- und Thonerdelösungen sich in der überschüssigen Base lösen. Essigsäures Blei wird nicht gefällt. Der Niederschlag in einer Cadmiumlösung wird nicht aufgelöst.

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 115, 260.

²⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 146, 110.

Oxyamylamin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{10}\text{OH} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}$. Das chlorwasserstoffsäure Salz dieser Base erhält man nach Wurtz¹⁾ durch Erhitzen von dem Monochlorhydrin des Amylglycols, $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})\text{Cl}$, mit überschüssigem Ammoniak im Wasserbade. Die entstehende dicke Flüssigkeit wird mit absolutem Alkohol behandelt, um Salmiak abzuscheiden. Destillirt man die eingedampfte weingeistige Lösung mit Kali, so geht gegen 160° die Base als eine farblose, dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit über, welche stark alkalisch reagirt und ammoniakalisch riecht. Die Base selbst ist mit Valeraldehydammoniak²⁾ isomer, ihr chlorwasserstoffsäures Salz hat mit dem salzsauren Cholin (s. S. 45) gleiche Zusammensetzung. Bei der oben angegebenen Darstellung bilden sich stets kleine Mengen des Salzes einer anderen Base, welche durch Wasserverlust aus dem Oxyamylamin entsteht, nämlich von salzsaurem Valerylamin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl}$. Die Platindoppelsalze beider Körper sind leicht von einander zu trennen. Aus der mit Platinchlorid versetzten und freiwillig verdunstenden alkoholischen Lösung, welche nach Abscheidung des Salmiaks (s. oben) erhalten wird, krystallisirt zuerst die Verbindung, $\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, zuletzt das salzsaure Oxyamylamin-Platinchlorid, $\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH}) \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, aus. Dieses bildet orangerothe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, Krystalle.

Diamylamin.



Das Diamylamin ist ein leichtes Oel (specif. Gew. 0,7825 bei 0°) von brennendem Geschmack, ähnlich wie Amylamin riechend. In Wasser ist dasselbe nur schwer löslich, ertheilt demselben jedoch eine deutlich alkalische Reaction. In Alkohol und Aether löst es sich leicht. Die Base siedet zwischen 178 bis 180° (nach Silva; bei 170° nach Hofmann).

Die Entstehung dieser wenig untersuchten Base ist schon oben (S. 64) angedeutet. Am zweckmässigsten wird die Darstellung durch Digeriren von äquivalenten Mengen Amylamin und Amylbromür sein. Die weisse Krystallmasse wird mit Aetzkalk destillirt. Wegen der sehr weit auseinander liegenden Siedepunkte der Amylbasen können diese durch Fractioniren getrennt werden.

Die Salze des Diamylamins sind in kaltem Wasser schwer oder gar nicht löslich, aus heissem Wasser können sie jedoch umkrystallisirt

1) Jahresber. d. Chem. 1869, 661.

2) Dies Lehrb. I, 882.

werden. Das salzsaure Diamylamin ist ein krystallinisches Pulver; sein Platindoppelsalz, $\left[\begin{matrix} (C_5H_{11})_2 \\ H_2 \end{matrix} \right] NCl \cdot PtCl_4$, bildet schöne, citronengelbe Blättchen, die Verbindung mit Goldchlorid ähnlich gefärbte kleine Tafeln.

Durch Einleiten von Chloreyan in die ätherische Lösung der Base entsteht das nicht näher beschriebene Cyandiamylamin, $\begin{matrix} (C_5H_{11})_2 \\ CN \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (C_5H_{11})_2 \\ CN \end{matrix}} \right\} N$.

Das Triamylamin¹⁾, $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$, ist am reinsten aus der weiter unten beschriebenen Ammoniumbase, dem Tetramylammoniumoxydhydrat, zu gewinnen, welche wie die entsprechenden Körper im Sinne folgender Gleichung zerfällt:



Die Base kann auch aus den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Amyljodür oder Bromür dargestellt werden. Ihre Entstehung aus dem unreinen cyansuren Amyl ist oben (S. 64) erwähnt.

Das Triamylamin ist dem Diamylamin höchst ähnlich, siedet jedoch beträchtlich höher (nach Hofmann bei 257°, nach Silva bei 205°). Vergleicht man die Siedepunkte der primären und secundären Base, so erscheint nach der Differenz die Angabe Hofmann's wahrscheinlicher).

Das salzsaure Triamylamin, $\begin{matrix} (C_5H_{11})_3 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (C_5H_{11})_3 \\ H \end{matrix}} \right\} NCl$, scheidet sich beim Vermischen der Base mit concentrirter Salzsäure in perlmutterglänzenden in Wasser schwer löslichen Blättchen ab. Seine Verbindung mit Platinchlorid fällt zuerst als zähe Masse aus, welche allmählich krystallinisch wird.

Eine Base, welche ihrer Zusammensetzung nach als Trioxyamylamin, $(C_5H_{11}O)_3N$, betrachtet werden kann, ist durch Erhitzen von Valeralammoniak erhalten worden (Erdmann, Jahresber. d. Chem. 1864, 419).

Andere tertiäre Basen, welche ausser Amyl Methyl resp. Aethyl enthalten, werden zweckmässig erst nach den im Folgenden beschriebenen Ammoniumbasen abgehandelt werden, aus welcher sie entstehen.

Ammoniumbasen mit dem Radical des Gährungsamylalkohols.

Tetramylammoniumoxydhydrat²⁾, $(C_5H_{11})_4NOH$. Wie alle Ammoniumbasen ist auch diese aus ihrem Jodür durch Digeriren mit frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt worden; sie bildet schöne wasserhaltige Krystalle. Das Tetramylammoniumjodür wird sofort rein erhalten

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 22.

²⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 24.

durch Vereinigung von Triamylamin mit Amyljodür; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt dieselbe nach einigen Tagen.

Man gelangt auch zu dem Jodür durch tagelanges Erhitzen von Amyljodür mit überschüssigem concentrirtem wässerigem Ammoniak; jedoch geht die Reaction niemals bis zu Ende. Man destillirt das unzersetzte Amyljodür ab; sodann erhitzt man die Masse mit Aetzkali, um Ammoniak und flüchtige Amylbasen zu verjagen. Das Tetramylammoniumjodür bleibt als Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer stearinartigen, krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist in Wasser schwer löslich; die Lösung schmeckt intensiv bitter; durch Alkalien wird das Jodür krystallinisch gefällt. Trägt man Silberoxyd in die Lösung ein, so scheidet sich Jodsilber ab. Das stark alkalische Filtrat, welches die Base enthält, scheidet diese beim Eindampfen als Oel auf der Oberfläche ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; auch durch Zusatz von Kalilauge wird die Base wegen ihrer geringen Löslichkeit ausgeschieden. Lässt man eine mässig concentrirte Lösung in einer kohlenstofffreien Atmosphäre verdunsten, so erhält man ein Hydrat der Base in prächtigen, oft mehrere Centimeter langen Krystallen, welche eine noch nicht bestimmte Menge Krystallwasser enthalten. Beim vorsichtigen Erwärmen schmelzen dieselben und hinterlassen eine zähe, farblose, sehr zerfliessliche Masse von Tetramylammoniumoxydhydrat. Schon beim Eindampfen im Wasserbade beginnt eine tiefer gehende Zersetzung, welche vollkommen glatt bei stärkerem Erhitzen verläuft; die Base zerfällt in Wasser, Amylen und Triamylamin nach der Gleichung:



Die auf diese Reaction gegründete Darstellung reinen Triamylamins ist schon oben erwähnt.

Die Salze des Tetramylammoniumoxydhydrats, welche am besten durch Sättigen der Base mit den betreffenden Säuren zu gewinnen sind, zeigen im Allgemeinen die Neigung gut zu krystallisiren. Das Chlorür, $(C_5H_{11})_4NCl$, bildet palmzweigähnliche, zerfliessliche Blättchen; mit Platinchlorid vereinigt es sich zu einem in blassgelben Nadeln krystallisirenden Doppelsalz, $[(C_5H_{11})_4NCl]_2.PtCl_4$. — Das Jodür ist schon oben beschrieben worden.

Das schwefelsaure Tetramylammonium krystallisirt in langen, haarartigen Fäden, das salpetersaure in dünnen, rhombischen Platten; das oxalsaure bildet grosse, zerfliessliche Tafeln (von intensiv bitterem Geschmack).

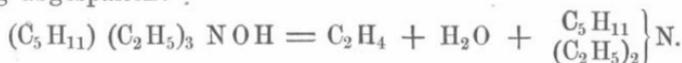
Basen, welche neben Amyl Methyl, resp. Aethyl enthalten.

Bei der Darstellung solcher Körper hat das Triäthylamin als Ausgangspunkt gedient. Wird dasselbe mit Jodamyl bei 100° digerirt, so vereinigen

sich beide nach einigen Tagen zu Amyltriäthylammoniumjodür¹⁾, $\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right\} NJ$, welches in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt unter Bildung von Jodsilber in die Base, $\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right\} NOH$, das Amyltriäthylammoniumoxydhydrat, übergeht. Dieselbe hinterbleibt beim vorsichtigen Eindampfen als ein nicht krystallisirender Syrup.

Von den Salzen dieser Base bildet das chlorwasserstoffsäure zerfliessliche Blätter; die Verbindung desselben mit Platinchlorid, $\left[\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix} \right\} NCl \right]_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in prachtvollen gelben Nadeln. Das Jodür bildet fettglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, Nadeln. Das schwefelsäure Salz ist eine gummiartige Masse, während das salpetersäure in harten, luftbeständigen Nadeln von kühlendem Geschmack erhalten wird.

Amyldiäthylamin²⁾, $\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \right\} N$. Durch Erhitzen der obigen Ammoniumbase wird nicht, wie man erwarten könnte, Amylen und Wasser, sondern Aethylen und Wasser nach der folgenden Zersetzungsgleichung abgespalten:



Die so entstehende tertiäre Base, das Amyldiäthylamin, ist eine ölartige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack, specifisch leichter, als Wasser. Der Siedepunkt derselben liegt bei 154°. (Berechnet man denselben aus dem des Diäthylamins 57,5°, indem man für jedes mehr eintretende CH₂ einen Zuwachs von 19° annimmt, so erhält man die Zahl 152,5°.)

Die Verbindungen dieser Base mit Salzsäure, Schwefel-, Salpeter- und Oxalsäure sind sämmtlich krystallisirbar, jedoch höchst zerfliesslich. Das Platindoppelsalz, $\left[\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ (C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix} \right\} NCl \right]_2 \cdot PtCl_4$, bildet orangefelbe Nadeln.



Das Amyldiäthylamin vereinigt sich mit Jodmethyl unter lebhafter Wärmeentwicklung zu dem Jodür dieser Ammoniumbase. Man muss, um die Reaction zu mässigen, die Operation in einem mit aufsteigendem

1) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 78, 279.

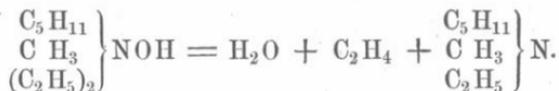
2) Hofmann, a. a. O. S. 282.

3) Hofmann, a. a. O. S. 283.

Kühler versehenen Kolben vornehmen und das Jodmethyl tropfenweise zufließen lassen. Durch Behandeln der wässerigen Lösung des so gewonnenen Jodürs mit Silberoxyd gelangt man zu der Ammoniumbase, deren wässerige Lösung schon beim Verdampfen Zersetzung erleidet. Ihre Salze mit Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure krystallisiren. Letzteres bildet mit Platinchlorid ein gut charakterisirtes Doppelsalz.

Amylmethyläthylamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$, wird beim Erhitzen des Amyl-

methyläthylammoniumoxydhydrats erhalten, welches nach folgender Gleichung zerfällt:



Diese Base ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch und aromatischem Geschmack, welches bei 135° siedet (19° niedriger, als das homologe Amyldiäthylamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} \text{N}$). In Wasser ist dieselbe schwer löslich; sie bildet krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsäure Salz vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz, das aus concentrirten Lösungen zuerst als Oel fällt, welches dann zu nadelförmigen Krystallen erstarrt.

Das Trimethylamin verhält sich gegen Jodamyl¹⁾ ganz analog dem Triäthylamin, jedoch fehlt die nähere Untersuchung der entsprechenden Verbindungen. Das durch Erhitzen beider Körper auf 160° erhaltene Product liefert mit alkoholischer Jodlösung das Trimethylamylammoniumtrijodid, $\left. \begin{array}{l} (\text{C H}_3)_3 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{NJ} \cdot \text{J}_2$, welches dunkelbraune, rhombische Prismen bildet, die in Alkohol leicht, in Wasser gar nicht löslich sind. Sie zeigen in auffallender Weise Trichroismus.

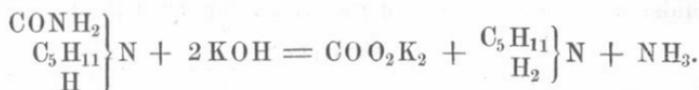
Isoamylamin (Pseudoamylamin) isomer mit dem
(Gährungs-) Amylamin.

Zusammensetzung: $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$.

Das Isoamylamin ist eine in Geruch und Geschmack dem Amylamin ähnliche Flüssigkeit, welche sich in Wasser unter Wärmeentwicklung leicht löst. Es besitzt einen tieferen Siedepunkt und geringeres specifisches Gewicht, als sein Isomeres, indem es bei 78,5° siedet und bei 0° eine Dichtigkeit von 0,755 hat.

1) H. Müller, Ann. Chem. Pharm. 108, 1 ff.

Diese primäre Base wurde von Wurtz¹⁾ aus dem Pseudamylharnstoff (über diesen s. substituirte Harnstoffe) erhalten. Man erhitzt diesen mit Kalilauge und festem Kali auf 150° in einer geschlossenen Röhre von schwer angreifbarem Glas. Die Bildung der Base erfolgt nach der Gleichung:



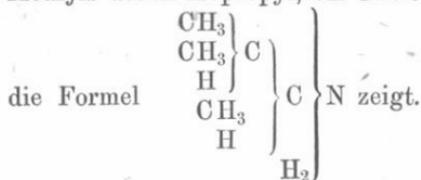
Die entstandene leichte Flüssigkeit wird nach Destillation über Aetzbaryt mehrmals rectificirt.

Das Isoamylamin kann für sich bis auf 250° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; wird sein Dampf jedoch über erhitzten Aetzbaryt geleitet, so findet unter Erglühen partielle Zersetzung statt.

Durch Einwirkung von Brom auf die concentrirte wässrige Lösung der freien Base entsteht neben dem bromwasserstoffsäuren Salz derselben ein dunkelgelbes, schweres Oel, welches die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{BrN}$ besitzt, also Monobromisoamylamin ist. Dasselbe kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Die wenigen bekannt gewordenen Salze der Base scheinen in Wasser und Alkohol löslicher zu sein, als die des isomeren Amylamins. Das salzsaure Isoamylamin krystallisirt beim raschen Ausscheiden aus einer concentrirten alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen; verlangsamt man die Krystallisation, so bildet es, an der Luft matt werdende, Octaëder. Die Verbindung des Salzes mit Platinchlorid wird aus wässriger Lösung in rothen, monoklinischen Krystallen erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In demselben System krystallisirt das gelbe Goldchloriddoppelsalz.

Da das Isoamylamin unzweifelhaft dem einen der secundären Amylalkohole, dem sogenannten Amylenhydrat, entspricht, so kann man dasselbe als ein Methylamin auffassen, in welchem ein Atom Wasserstoff des Methyls durch Isopropyl, ein zweites Atom durch Methyl ersetzt ist, wie



Während sich Amylenhydrat leicht in Amylen und Wasser spaltet, ist ein analoges Zerfallen des Isoamylamins in Amylen und Ammoniak nicht beobachtet worden.

Secundäre, tertiäre Amine, sowie Ammoniumbasen, in welchen das Radical des Isoamylamins enthalten ist, sind noch nicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 359.

dargestellt worden. — Die Basen, welche dem normalen, dem eigentlichen Iso- und dem tertiären Amylalkohol entsprechen, sind ebenfalls noch unbekannt.

Basen, welche das Radical Hexyl (Caproyl), C_6H_{13} , enthalten.

Von den Basen, in welchen die höheren Radicale von der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{(2n+1)}$ auftreten, sind verhältnissmässig wenige dargestellt worden, und diese sind nur unvollkommen untersucht. Die Zahl der existenzfähigen Basen ist wegen der ausserordentlich mit der Complication des Radicals zunehmenden Anzahl der Isomeriefälle eine sehr grosse.

Hexylamin (Caproylamin).

Zusammensetzung: $C_6H_{13} \left. \begin{array}{l} \\ H_2 \end{array} \right\} N$.

Dasselbe kommt höchst wahrscheinlich im Knochenöl vor, in welchem ja auch niedrige Homologe der Base aufgefunden sind.

Das Hexylamin ist eine farblose, aromatisch und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich löslich ist, auch in Alkohol, Aether und Holzgeist sich leicht löst. Dasselbe siedet zwischen 125° und 128° , sein specif. Gewicht beträgt bei 17° 0,768.

Zur Darstellung erhitzt man Hexylchlorür, $C_6H_{13}Cl$, mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak¹⁾ auf 100° 24 Stunden lang. Neben Salmiak bilden sich die salzsauren Salze von Hexyl-, Di- und Trihexylamin. Die zur Trockne verdampfte Lösung wird mit kochendem Alkohol behandelt, die weingeistige Lösung ebenfalls verdunstet, und der syrupartige Rückstand mit concentrirter Kalilauge zersetzt. Die ölförmig abgeschiedenen Basen werden nach der Entwässerung mittelst festen Aetzkalis der fractionirten Destillation unterworfen. Zwischen 125° und 130° geht die primäre, zwischen 190° und 195° die secundäre Base über. — Auch aus dem cyansauren Hexyl, welches durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Hexyljodür erhalten wird, entsteht beim Erhitzen mit Aetzkali wesentlich Hexylamin.

Das salzsaure Hexylamin, $C_6H_{13} \left. \begin{array}{l} \\ H_3 \end{array} \right\} NCl$, krystallisirt in farblosen Blättern, seine Verbindung mit Platinchlorid in goldgelben Schuppen, welche in Wasser wenig, in heissem Alkohol leicht löslich sind. — Durch

¹⁾ Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chem. 1862, 411 u. 1863, 527.

Einwirkung von Jod-methyl oder -äthyl auf Hexylamin entstehen die jodwasserstoffsäuren Salze von Basen, welche nicht näher beschrieben sind.

Das Dihexylamin, $\left. \begin{array}{l} C_6H_{13} \\ C_6H_{13} \\ H \end{array} \right\} N$, welches als Nebenproduct gewonnen

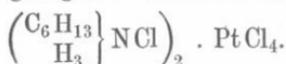
wird (s. oben), ist eine Flüssigkeit, welche sich in Wasser schwerer löst, als das Hexylamin. Nähere Angaben über die Base und deren Verbindungen fehlen.

Das Trihexylamin (Tricaproylamin) entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Hexylchlorür mit Ammoniak (vergl. oben).

Früher hielt man die als Zersetzungsproduct des sauren schweflig-säuren Oenantholammoniaks beobachtete Base für Trihexylamin, jedoch sprechen die Analysen, sowie die Entstehungsweise mehr für die Annahme, dass jene Base Trioenanthylamin gewesen ist (vergl. dieses S. 75).

Ueber die Constitution des in den obigen Hexylaminen enthaltenen Radicals Hexyl, C_6H_{13} , lässt sich vorläufig nichts Bestimmtes sagen.

Das dem secundären Hexylalkohol entsprechende Isohexylamin ist rein von Uppenkamp (Berl. chem. Ges. 8, 55) dargestellt worden. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf secundäres Jodhexyl und Zersetzung der entstandenen Salze mit Kali wird ein Gemenge von Aminbasen erhalten, deren niedrig siedende Fraction nach Hofmann's Methode durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und nachheriges Erwärmen mit Quecksilberchlorid in das Hexylsenöl übergeführt wird. Dasselbe liefert mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt reines schwefelsaures Hexylamin, aus welchem die Base durch Aetzkali und nachheriges Schütteln mit Aether freigemacht wird. Das Isohexylamin, $\left. \begin{array}{l} C_6H_{13} \\ H_2 \end{array} \right\} N$ ist eine schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von 0,7638 specif. Gew., siedet bei 116°. Seine salzsaure Verbindung krystallisirt in Blättern, bildet mit Platinchlorid in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, goldgelbe Blättchen des Doppelsalzes:



Heptylamin (Oenanthylamin).

Zusammensetzung: $\left. \begin{array}{l} C_7H_{15} \\ H_2 \end{array} \right\} N$.

Das durch Einwirkung von Chlor auf das Heptan des Petroleums, C_7H_{16} , entstehende Heptylchlorür, $C_7H_{15}Cl$, liefert beim mehrtägigen Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak ¹⁾ auf 120° wesentlich das chlor-

¹⁾ Petersen, Jahresber. d. Chem. 1861, 613 und Pelouze u. Cahours, daselbst 1863, 528.

wasserstoffsäure Salz des Heptylamins. Aus diesem wird die Base durch Aetzkali als ammoniakalisch riechendes Oel abgeschieden. Das Heptylamin siedet zwischen 145° und 147°. Nach der Siedepunktsdifferenz ist man berechtigt, das Heptylamin als wahres Homologes des Hexylamins (S. 73) aufzufassen.

Das salzsäure Heptylamin bildet weisse Schuppen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Platinchloridverbindung, $\left(\begin{matrix} C_7H_{15} \\ H_3 \end{matrix}\right)_2 NCl$. $PtCl_4$ krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in kleinen hellgelben Blättchen.

Triheptylamin (Trioenanthylamin).

Zusammensetzung: $(C_7H_{15})_3N$.

Das Triheptylamin ¹⁾ ist ein im durchfallenden Lichte blassgelbes, im auffallenden grünlichgelbes Oel, leichter als Wasser, in diesem kaum löslich, es riecht aromatisch und reagirt stark alkalisch. An feuchter Luft bräunt es sich. Der Siedepunkt liegt bei etwa 260°.

Diese Base ist, wie schon erwähnt, anfangs für das Trihexylamin gehalten worden. Sie wurde durch Erhitzen des sauren schwefligsauren Oenantholammoniaks für sich (in einer Röhre auf 260° bis 270°) oder durch trockene Destillation desselben mit dem dreifachen Gewicht Kalikalk dargestellt. In letzterem Falle geht ausser einer wässerigen ammoniakalischen Flüssigkeit ein gelbes Oel über, welches mit einer verdünnten Lösung von kohlen-säurem Natron (zur Entfernung von Oenantholammoniak) gekocht und, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen, im Wasserstoffstrom rectificirt wird. Nach Petersen findet die Bildung der Base ihre Erklärung in folgender Gleichung:



Die Salze der Base sind meist zerfliesslich und leicht veränderlich; einige sind nur als Oele oder Harze erhalten worden. Allein das salzsäure Triheptylamin-Platinchlorid, $\left[\begin{matrix} (C_7H_{15})_3 \\ H \end{matrix}\right]_2 NCl$. $PtCl_4$, bildet beständige, seideglänzende, orangefarbige Blättchen, welche sich mit violetter Farbe in Wasser und Alkohol lösen.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodäthyl vereinigt sich das Triheptylamin mit demselben zu einem rothen Oele, dem Aethyltriheptyl-ammoniumjodür, $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ (C_7H_{15})_3 \end{matrix} \right\} NJ$.

¹⁾ Petersen u. Gössmann, Jahresber. d. Chem. 1857, 388.

Octyl- (Capryl) Basen.

Octylamin ¹⁾ (Caprylamin).Zusammensetzung: $\left. \begin{array}{l} C_8H_{17} \\ H_2 \end{array} \right\} N$.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der einzigen bisher bekannten primären Base dient der aus dem Ricinusöl durch Aetzkali gewonnene Caprylalkohol (vergl. dies Lehrb. I, 330); das aus diesem erhaltene Jodür, $C_8H_{17}J$, wird mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre erhitzt. Das entstandene jodwasserstoffsäure Salz liefert mit Kali erhitzt Octylamin als ein farbloses Oel, welches schwach ammoniakalisch, ähnlich wie Champignons, riecht. Es ist leichter als Wasser, siedet zwischen 168 und 172° (nach der früheren Angabe Cahours' zwischen 172° und 175°; nach Squire²⁾ bei 164°).

Salze des Octylamins. Das salzsaure Octylamin bildet zerfliessliche, perlmutterglänzende Tafeln, seine Verbindung mit Platinchlorid goldgelbe glänzende Lamellen, welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Das Goldchloriddoppelsalz krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen. — Das jodwasserstoffsäure Octylamin wird aus der heiss gesättigten, weingeistigen Lösung in grossen, weissen Tafeln erhalten. — Auch das schwefelsäure, sowie das salpetersäure Salz krystallisiren. — Durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Base entsteht das

nicht näher beschriebene Aethyloctylammoniumjodür, $\left. \begin{array}{l} C_8H_{17} \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{array} \right\} NJ$.

Trioctylamin ist durch 24stündiges Erhitzen von Octylbromür mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak erhalten, jedoch nicht näher untersucht worden.

Von den Basen, welche das Radical Nonyl oder Pelargyl, C_9H_{19} , enthalten, ist nur das Nonylamin ³⁾, $\left. \begin{array}{l} C_9H_{19} \\ H_2 \end{array} \right\} N$, aus dem Nonylchlorür mittelst weingeistigen Ammons dargestellt worden. Dasselbe ist ein in Wasser kaum lösliches, farbloses Fluidum von aromatisch-ammoniakalischem Geruch; es siedet zwischen 190° und 192°. Salze dieser Base sind nicht dargestellt.

Die Kenntniss der die nächst höheren Radicale enthaltenden Basen ist ausserordentlich gering. Die Bildung von Laurylamin ⁴⁾, $\left. \begin{array}{l} C_{12}H_{25} \\ H_2 \end{array} \right\} N$,

¹⁾ Cahours, Jahresber. d. Chem. 1854. 484, ferner Bouis, daselbst 1855, 526.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 400.

³⁾ Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chem. 1863, 529.

⁴⁾ Pelouze u. Cahours, a. a. O. S. 530.

aus Laurylchlorür ist nachgewiesen. — Aus Cetyljodür, $C_{16}H_{33}J$, ist durch die Einwirkung trockenen Ammoniaks bei 150° Tricetylamin¹⁾, $(C_{16}H_{33})_3N$, neben Jodammonium erhalten worden. Diese Base ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 39° , erstarrt bei 33° zu einer porösen, krystallinischen Masse. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether leicht löslich. Aus heissem Alkohol scheidet sie sich in feinen Nadeln aus.

Die Salze des Tricetylamins sind in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich. Das salzsaure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln; seine Lösung scheidet beim Versetzen mit Platinchlorid einen gelben, pulverigen Niederschlag ab, das salzsaure Tricetylamin-Platinchlorid.

Cetylbasen, in denen noch andere sogenannte aromatische Radicale vorkommen, sind weiter unten beschrieben.

¹⁾ Fridau, Jahresber. d. Chem. 1851, 516 und 1852, 613.

Amine und Ammoniumbasen mit einwerthigen Radicalen von der allgemeinen Form: $C_n H_{(2n-1)}$.

Die Atomgruppen von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-1}$, deren einfachster Repräsentant das Radical (CH) ist, können in organischen Verbindungen sowohl ein- als dreiwerthig auftreten. Mono-Amin- resp. -Ammoniumbasen existiren nur mit Radicalen der ersten Kategorie, wie ja überhaupt in den von einem Ammoniakmolecül sich ableitenden Basen nur einwerthige Radicale enthalten sind. — Basen, in welchen die Gruppe (CH)ⁱ vorkommt, sind nicht bekannt. Cloëz¹⁾ glaubte in den durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylenbromid erhaltenen Producten die bromwasserstoffsauen Salze der Basen $\left. \begin{matrix} (CH) \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, $\left. \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$ und $\left. \begin{matrix} C_3 H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$ entdeckt zu haben; er nannte dieselben Metheniak, Aetheniak und Propeniak. Die richtige Interpretation dieser Verbindungen verdanken wir Hofmann²⁾, welcher nachwies, dass diese Basen Diamine sind, in denen ein, zwei und drei Aethylenradicale zwei, resp. vier und sechs Wasserstoffatome substituiren (vergl. weiter unten: Diamine).

Vinylbasen [Vinyl = $(C_2 H_3)^i$ syn. Aethenyl].

Die Existenz des Vinylamins, $\left. \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, ist sehr fraglich³⁾. Natanson⁴⁾ glaubt bei der Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf Aethylenbromid ein Vinylammoniumoxydhydrat, $\left. \begin{matrix} C_2 H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} NOH$, erhalten zu haben, welches bei der Destillation in Wasser und Vinylamin zerfallen soll. Höchst wahrscheinlich ist die Betrachtung

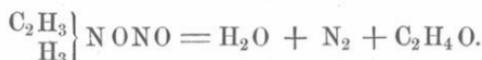
1) Jahresber. d. Chem. 1853, 468.

2) Jahresber. d. Chem. 1858, 343 und 1859, 384.

3) Vergl. Hofmann's Versuche: Berl. chem Ges. 8, 106.

4) Jahresber. d. Chem. 1854, 485.

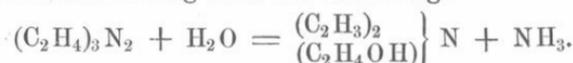
tungsweise Hofmann's, nach welcher bei dieser Reaction Diamine entstehen, auch auf diesen Körper auszudehnen. Die sauerstoffhaltige Base wäre danach nichts anderes als ein Hydrat von Diäthylendiamin, welches wahrscheinlich noch mit einer anderen Base verunreinigt war. Auffallend ist das Verhalten des salpetrigsauren Vinylammoniums, welches beim Erwärmen Aldehyd, Wasser und Stickstoff liefert (nach Natanson):



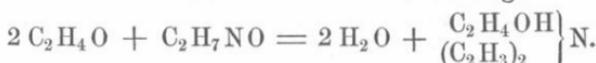
Auch die anderen Salze zeigen die Neigung, mit Oxydationsmitteln behandelt, Aldehyd zu liefern.

Durch Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Acetaldehyd oder auf dessen Ammoniakverbindung entsteht eine ganze Reihe von Basen, von denen einige zu den Vinylbasen gezählt werden können. Allerdings ist die Constitution keineswegs mit Sicherheit festgestellt.

Divinyloxyäthylidenamin¹⁾, $\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) \end{matrix}} \right\} \text{N}$. Ueberlässt man ein Gemisch von Aldehyd mit überschüssigem, weingeistigem Ammoniak monatelang sich selbst, so färbt sich die Flüssigkeit orangefarben und nimmt Geruch nach festem Chlorcyan an. Man destillirt etwa $\frac{5}{6}$ des Inhalts ab; neben Alkohol, Acetal und Ammoniak gehen flüchtige Basen (welche vielleicht der Picolinreihe angehören) über. Im Rückstande ist das sogenannte Hydracetamid, $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}_2$ (Triäthylendiamin?), enthalten, welches beim Verdunsten als zimmtbraune amorphe Masse zurückbleibt. Nach Waschen mit Aether und Erwärmen mit alkoholischem Kali (um Ammoniak zu verjagen) wird durch Einleiten von Kohlensäure das Kali als kohlen-saures Salz abgeschieden und das Filtrat eingedunstet. Die so gereinigte Base liefert beim Kochen ihrer wässerigen Lösung die Base, $\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_3)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) \end{matrix}} \right\} \text{N}$, unter Ammoniakentwicklung nach der Gleichung:



Dieselbe Base entsteht auch durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak bei 50° bis 60° nach der Gleichung:



Schiff nennt den Körper Oxytrialdin.

Die Base selbst ist im trockenen Zustande ein braungelbes Pulver, in Wasser sowie Alkohol leicht löslich, hygroskopisch. Die Salze sind ausserordentlich wenig charakteristisch, meist in Wasser lösliche, amorphe Niederschläge.

¹⁾ Schiff, Jahresber. d. Chem. 1867, 499 und 1868, 715.

Tetravinylammoniumoxydhydrat, $(C_2H_3)_4NOH$ [Syn. Tetraacetylammonium- (v. Babo¹), Tetrellallylammonium-Oxydhydrat (Heintz u. Wislicenus²)] Oxytetraldin (Schiff³).

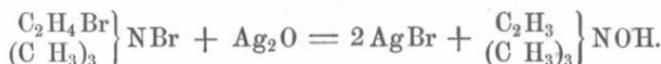
Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von weingeistigem Aldehydammoniak auf 90° bis 100° nach der Gleichung (Schiff):



Dieselbe Base ist von v. Babo, sowie von Heintz und Wislicenus durch Erhitzen von Aldehydammoniak für sich auf 120° (resp. 100°), erhalten worden. Sie wird auf gleiche Weise, wie das Oxytrialdin (s. oben) gereinigt; sie ist ebenfalls ein in Wasser leicht lösliches, gelbbraunes Pulver; mit Säuren bildet sie Salze, welche amorph sind.

Mit weit grösserer Sicherheit ist Vinyl in einigen Ammoniumverbindungen anzunehmen, deren Entstehung weiter oben erwähnt wurde; es sind dies die aus den Bromäthylammoniumverbindungen durch Silberoxyd erhaltenen Körper, das Vinyltrimethyl- und triäthylammoniumoxydhydrat.

Vinyltrimethylammoniumoxydhydrat, $(C_2H_3)_3\}NOH$, entsteht aus Bromäthyltrimethylammoniumbromür (s. S. 45) durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Silberoxyd:



Das stark alkalische Filtrat enthält die in Wasser sehr leicht lösliche Base, welche wahrscheinlich mit dem aus Protagon entstehenden Neurin (s. S. 46) identisch ist. Die Untersuchung ihres Verhaltens beim Erhitzen kann zu interessanten Resultaten führen. Die zerfliessliche, bromwasserstoffsäure Verbindung bildet sich direct in wechselnden Mengen bei Darstellung des Bromäthyltrimethylammoniumbromürs, namentlich wenn zu lange erhitzt wird; ferner aus dem letzteren durch Einwirkung von Ammoniak oder Monaminen. Mit Salzsäure und Platinchlorid wird aus der freien Base ein in Octaëdern krystallisirendes, leicht in Wasser lösliches Doppelsalz, $[(C_2H_3)_3\}NCl]_2 \cdot PtCl_4$, gewonnen; auch das Goldchloridsalz, $[(C_2H_3)_3\}NCl]_2 \cdot AuCl_3$, krystallisirt.

Das oben Seite 45 erwähnte Bromäthyltriäthylammoniumbromür zeigt ein ganz analoges Verhalten, sowohl gegen Silberoxyd, welches

¹) Jahresber. d. Chem. 1857, 388.

²) Daselbst 1858, 347.

³) Daselbst 1867, 499.

beide, als gegen Ammoniak, welches das eine Bromatom herausnimmt. Die Base, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right\} \text{NOH}$, sowie ihre Verbindungen sind nicht näher beschrieben.

Basen mit dem Radical Allyl $(\text{C}_3\text{H}_5)'$.

Diese Körper sind ungleich besser bekannt und erforscht, als die homologen Vinylbasen. Die primäre Base, das Allylamin, ist auf verschiedenen Wegen dargestellt worden.

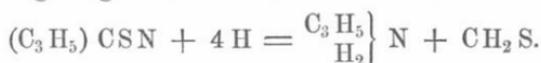
Allylamin.

Zusammensetzung: $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} = \left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$.

Eigenschaften des Allylamins.

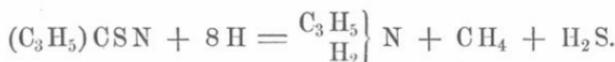
Das Allylamin ist ein dünnflüssiges Liquidum von penetrantem Ammoniakgeruch, welcher zugleich lauchartig ist und zu Thränen reizt. Es löst sich unter Wärmentwicklung in Wasser, brennt mit leuchtender Flamme. Sein Siedepunkt liegt bei 58° , sein spezifisches Gewicht beträgt 0,864 (bei 15°).

Am zweckmässigsten wird diese Base aus dem gewöhnlichen Senfö, $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{CSN}$, gewonnen (vergl. dies Lehrb. I, 373), welches sowohl durch nascirenden Wasserstoff, als durch Behandlung mit Säuren in Allylamin umgewandelt wird. Im ersteren Falle ¹⁾ lässt man das reine, von Cyanallyl befreite, Senfö in alkoholischer Lösung mit einem überschüssigen Gemisch von Zink und Salzsäure längere Zeit in Berührung. Die saure Flüssigkeit wird sodann durch Erwärmen von Alkohol befreit, mit Aetzkali übersättigt und direct der Destillation unterworfen. Die Base geht bei etwa 58° über. Die Reaction nimmt wesentlich den durch die folgende Gleichung ausgedrückten Verlauf:

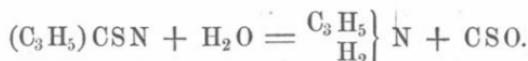


Neben der Base entsteht also der Methylsulfaldehyd, CH_2S . Ein Theil des Senföls wird jedoch in anderer Weise zersetzt, wie man aus dem bei der Einwirkung auftretenden intensiven Schwefelwasserstoffgeruch schliessen kann. In dem entweichenden Gase ist gleichzeitig ein kohlenstoffhaltiger Körper (vermuthlich Grubengas) nachgewiesen worden, so dass höchst wahrscheinlich die secundäre Reaction sich im Sinne folgender Gleichung vollzieht:

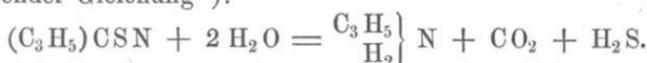
¹⁾ Oeser, Ann. Chem. Pharm. **134**, 7, und Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 178.



Am schnellsten und einfachsten gelingt die Darstellung des Allylamins aus dem Senföl mittelst concentrirter Schwefelsäure¹⁾. Beide Flüssigkeiten mischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; bald beginnt eine lebhafte Reaction, begleitet von einer stürmischen Gasentwicklung. Nach Beendigung derselben ist im Rückstande reines schwefelsaures Allylamin, aus dem durch Alkalien die freie Base gewonnen wird. Das entweichende Gas ist reines Kohlenoxysulfid. Die Einwirkung der (sonst wasserentziehenden) Schwefelsäure besteht demnach in der Zuführung eines Wassermolecüls:

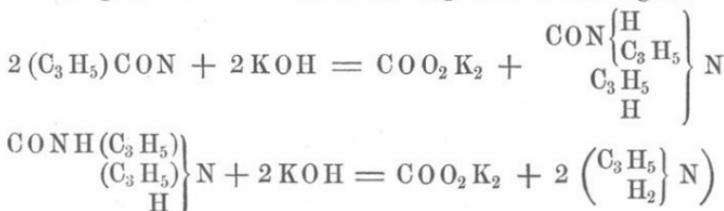


Verdünnte Säuren bewirken im geschlossenen Rohr mit Senföl erhitzt einen Zerfall desselben, in gleicher Weise Wasser; nur wirkt letzteres langsamer und erst bei höherer Temperatur. Der Process, bei welchem sich neben Allylamin Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bilden, verläuft nach folgender Gleichung²⁾:



Endlich sei die Bildung des Allylamins aus der Verbindung des Senföls mit saurem schwefligsaurem Natron erwähnt, welche bei Destillation mit Kali die Base neben Ammoniak, Schwefelmetall und unterschwefligsaurem Natron liefert.

Das Allylamin kann auch aus dem (durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Jodallyl gewonnen) cyansauren Allyläther³⁾, $(C_3H_5)CON$, erhalten werden, welcher beim Erwärmen mit Kalilauge vorwiegend die primäre Base liefert. Die Reaction scheint in zwei Phasen zu verlaufen; in der ersten bildet sich Diallylharnstoff (Sinapolin), welcher dann in Allylamin umgewandelt wird im Sinne folgender Gleichungen:



Die überdestillirende Base wird in Salzsäure aufgefangen; beim Versetzen dieser Lösung mit Platinchlorid entsteht ein gelber Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. Das Filtrat liefert beim Abdampfen tief orangerothe Nadeln von reinem salzsaurem Allylamin-Platinchlorid.

¹⁾ Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 182.

²⁾ Hofmann, a. a. O. 181.

³⁾ Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **102**, 290.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodallyl¹⁾ bildet sich auch jodwasserstoffsäures Allylamin, vorwiegend jedoch entstehen die höher allylirten Verbindungen. — Kürzlich hat Brackebusch²⁾ die Bildung von Allylamin aus Nitropropylen, $C_3H_5(NO_2)$, (welches durch Einwirkung von Bromallyl auf salpétrigsaures Silber gewonnen wird) durch nascirenden Wasserstoff nachgewiesen.

Chemisches Verhalten und Umwandlungen des Allylamins.

Das Allylamin fällt Thonerde-, Eisen- und Quecksilberoxyd-lösungen, auch Silber- und Kupfer-salze, wie das Ammoniak; die Niederschläge in beiden letzteren lösen sich im Ueberschuss der Base auf.

Die Einwirkung der Halogene Chlor, Brom und Jod ist noch unvollkommen studirt, jedoch ist nachgewiesen, dass Brom nicht ein Substitutions-, sondern ein Additions-product liefert. Das Allylamin verbindet sich mit zwei Atomen Brom zu einem Körper mit basischen Eigenschaften von der Zusammensetzung: $C_3H_7Br_2N$ ³⁾; wahrscheinlich ist derselbe ein Dibrompropylamin, $\left. \begin{matrix} C_3H_5Br_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher derselbe durch nascirenden Wasserstoff in Allylamin zurückverwandelt wird.

Cyansäureäther vereinigen sich mit Allylamin zu disubstituirtten Harnstoffen, z. B. liefert das cyansaure Allyl Diallylharnstoff etc. Entsprechend ist die Bildung geschwefelter Harnstoffe durch Addition von Senfölen zu der Base. (Gewöhnliches Senföl liefert Diallylschwefelharnstoff, syn. mit Allylthiosinamin.) Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff führt

in bekannter Weise zu allylsulfocarbaminsäurem Allylamin, $CS \left\{ \begin{matrix} H \\ C_3H_5 \\ SN \\ C_3H_6 \end{matrix} \right.$,

aus welchem durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid leicht Senföl zu gewinnen ist. Endlich bewirkt Chloroform, bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit Allylamin erhitzt, die Bildung des durch furchtbaren Geruch ausgezeichneten Allylcyanürs, C_3H_5NC .

Salze des Allylamins. Salzsäures Allylamin, $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix} \right\} NCl$, bildet zerfliessliche Nadeln, seine Verbindung mit Platinchlorid, $\left(\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix} \right\} NCl \right)_2 \cdot PtCl_4$, monoklinische, nadelförmige Krystalle oder Pris-

1) Cahours und Hofmann, a. a. O.

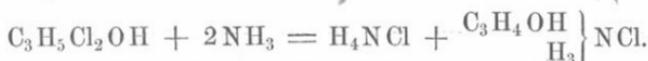
2) Berl. chem. Ges. 7, 226.

3) Vergl. L. Henry, Berl. chem. Ges. 8, 399.

men. Das schwefelsaure Allylamin, $\text{SO}_2\text{O}_2 \left(\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right)_2 \text{N}$, wird in federartigen luftbeständigen Krystallaggregaten erhalten.

Oxyallylamin, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_4\text{OH} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$. Das chlorwasserstoffsaurer Salz einer Base von dieser Zusammensetzung entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Dichlorhydrin des Glycerins, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2(\text{OH})$. Diese Reaction, welche nach der früheren Annahme von Berthelot und de Luca ¹⁾ einfach verläuft, ist eine höchst complicirte. Das von ihnen Glyceramin genannte Product, welchem sie die Formel, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$, beilegen, wurde schon in diesem Lehrbuche I, 844, beschrieben, demselben jedoch nach seiner Entstehungsweise und den analytischen Daten die oben angenommene richtige Zusammensetzung zuerkannt. Nach den neuesten Untersuchungen von Claus und Nahmacher ²⁾ bildet sich die salzsaure Verbindung neben einem Diaminsalz (s. weiter unten S. 98), wenn Dichlorhydrin mit alkoholischem Ammoniak, dessen Gehalt 1,5 Proc. nicht übersteigt, auf 105° erhitzt wird. Claus nennt das Product salzsaures Glycidamin und lässt unentschieden, ob dasselbe als Oxyallylaminsalz aufzufassen sei.

Die Entstehung des salzsauren Oxyallylamins wird leicht aus folgender Gleichung ersichtlich:



Die Trennung der beiden sich bildenden Salze (s. o.) ist dadurch möglich, dass die nach dem Abfiltriren vom Salmiak erhaltene Lösung, nachdem sie durch Stehen über Schwefelsäure von Ammoniak befreit ist, mit absolut wasserfreiem Aether gefällt wird. Zuerst scheiden sich kleine Mengen Salmiak, dann das salzsaure Diamin, zuletzt das Oxyallylaminsalz aus. Dasselbe bildet glänzende, weisse Nadeln.

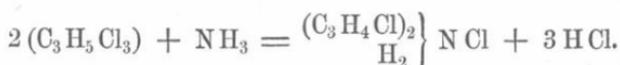
Das Diallylamin, $\left. \begin{smallmatrix} (\text{C}_3\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$, ist bisher nicht in reinem Zustande erhalten worden; sein jodwasserstoffsaurer Salz befindet sich unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Jodallyl. — Dagegen sind einige mit basischen Eigenschaften begabte Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Diallylamins, $\left. \begin{smallmatrix} (\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$, und $\left. \begin{smallmatrix} (\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$, untersucht, nämlich Dimonochlor- und Dimonobromallylamin, sowie das Di-dichlorallylamin, $\left. \begin{smallmatrix} (\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2)_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$.

¹⁾ Ann. Ch. Phys. [3] 48, 318.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 29.

Dimonochlorallylamin, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{N}^1)$. Die Base wird als schwere, ölige, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche wegen partieller Zersetzung keinen constanten Siedepunkt zeigt; sie geht zwischen 185^0 und 195^0 über. Dieselbe ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur wenig löslich; dennoch werden durch eine wässrige Lösung Kupfer- und Silber-salze gefällt.

Die salzsaure Verbindung dieser Base entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Trichlorhydrin (Allyltrichlorid), $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$. Man erhitzt 1 Vol. des letzteren mit 8 Vol. gesättigten, alkoholischen Ammoniaks auf 130^0 bis 140^0 im geschlossenen Rohre. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Das überschüssige Ammoniak bildet mit der Salzsäure Salmiak. Nachdem letzterer abfiltrirt ist, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, und das in diesem gelöste Salz mit Aetzkali destillirt.

Durch Erhitzen der Base mit Jodäthyl entsteht jodwasserstoffsaures Dimonochlorallyläthylamin, aus welchem durch Aetzkali das Dimonochlorallyläthylamin, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$, als eine der ursprünglichen Base sehr ähnliche Flüssigkeit erhalten wird, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum löslich ist und über 200^0 unter theilweiser Zersetzung siedet. Ihre Salze sind höchst zerfliesslich.

Salze des Dimonochlorallylamins. Das chlorwasserstoffsäure Salz bildet zerfliessliche, in Alkohol, sowie Aetheralkohol lösliche Nadeln, welche bei etwa 100^0 schmelzen. Seine ätheralkoholische Lösung giebt mit weingeistigem Platinchlorid versetzt einen schön gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $\left[(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N Cl} \right]_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$. Derselbe zersetzt sich beim Kochen seiner alkoholischen Lösung. Das schwefelsäure und oxalsäure Dimonochlorallylamin krystallisiren, da sie höchst zerfliesslich sind, nur schwierig.

Dimonobromallylamin, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{N}^2)$, bildet sich in entsprechender Weise aus Tribromallyl, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, und weingeistigem Ammoniak. Man erhitzt nach Simpson 1 Vol. des ersteren mit 6 Vol. einer Lösung von Ammoniak in schwachem Alkohol 10 Stunden lang im Wasserbade. Nachdem Bromammonium abfiltrirt ist, wird mit Wasser die Base als schweres Oel ausgefällt. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser wird

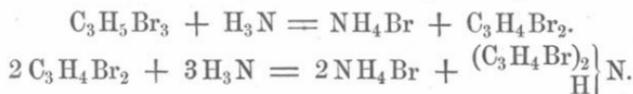
1) Engler, Ann. Chem. Pharm. **142**, 81.

2) Simpson, Ann. Chem. Pharm. **109**, 362.

dasselbe in Salzsäure gelöst, das entstandene Salz mit Aether gewaschen und schliesslich aus diesem die Base mit Kali frei gemacht.

Das Dimonobromallylamin ist eine schwache Base, welche nur wenig alkalisch reagirt und sich in Wasser schwer löst. Silber- und Kupfersalze werden nicht gefällt. Der Siedepunkt ist nicht bestimmt.

Die Entstehung derselben Base aus Dibrompropylen ¹⁾ (sogenanntem Dibromglycidäther), $C_3H_4Br_2$, ist nahe verwandt, wenn nicht identisch mit der aus Tribromallyl. Nach Simpson wird nämlich in der ersten Reactionsphase aus Tribromallyl Dibrompropylen gebildet. Der Verlauf der Reaction würde durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

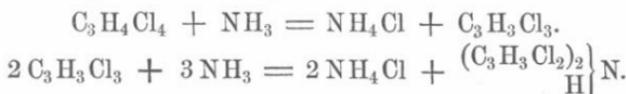


Wird stärker erhitzt, so verliert das Dimonobromallylamin 2 Mol. Bromwasserstoff und geht in Picolin über ²⁾ (s. dieses).

Das chlorwasserstoffsäure Salz der Base, eine schwach gelbliche, zerfliessliche Krystallmasse, bildet mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, $\left[\left. \begin{matrix} (C_3H_4Br)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} NCl \right]_2 \cdot PtCl_4$, mit Quecksilberchlorid eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung: $\left. \begin{matrix} (C_3H_4Br)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} NCl \cdot HgCl_2$. Durch Erhitzen

der freien Base mit Jodäthyl entsteht das Salz $\left. \begin{matrix} (C_3H_4Br)_2 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right\} NJ$, aus welchem durch Kali das Dimonobromallyläthylamin, $\left. \begin{matrix} (C_3H_4Br)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} N$, als lauchartig riechendes, brennend schmeckendes Oel gewonnen wird; dasselbe zeigt stärkere basische Eigenschaften, als das Dimonobromallylamin.

Di-dichlorallylamin (Tetrachlorallylamin), $\left. \begin{matrix} (C_3H_3Cl_2)_2 \\ H \end{matrix} \right\} N$ ³⁾, entsteht aus dem sogenannten Tetrachlorglycid, $C_3H_4Cl_4$, durch Erhitzen mit gesättigtem, alkoholischem Ammoniak auf 120° . Die Reaction verläuft in zwei Phasen, zuerst bildet sich der Körper $C_3H_3Cl_3$ (Trichlorpropylen), und aus diesem durch weitere Einwirkung des Ammoniaks die chlorhaltige Base, wie folgende Gleichungen zeigen:



Nachdem der Röhreninhalt filtrirt und durch Erwärmen vom Alkohol befreit ist, wird durch Wasser die Base als Oel ausgeschieden und nach einigem Waschen in Salzsäure gelöst. Bei Destillation des Salzes

¹⁾ Reboul, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 232.

²⁾ Baeyer, Berl. chem. Ges. 2, 398.

³⁾ Pfeffer u. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 135, 363.

mit Natronlauge geht das Amin mit den Wasserdämpfen über. Dasselbe ist ein farbloses, stark alkalisches Oel, welches für sich bei circa 200° unter partieller Zersetzung siedet. — Aus den Lösungen ihrer Salze wird die Base durch Alkalien in weissen Flocken gefällt, welche sich bald zu einer öligen Flüssigkeit vereinigen.

Salze: Das salzsaure Didichlorallylamin, $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{NCl}$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, seine Doppelverbindung mit Platinchlorid, $\left[\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{NCl}\right]_2 \cdot \text{PtCl}_4$, carmoisinrothe, sternförmig vereinigte Prismen. Das saure oxalsaure Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, aus Alkohol krystallisirt es in weissen Blättchen; das schwefelsaure krystallisirt nicht.

Die Thatsache, dass aus dem Diallylamin durch Substitution von vier Wasserstoffatomen durch das electronegative Chlor ein mit stark basischen Eigenschaften begabter Körper entsteht, ist bemerkenswerth; dass derselbe stark alkalische Reaction zeigt, während dieselbe in dem Dibromallylamin fast verschwunden ist, erscheint in hohem Grade auffallend.

Triallylamin, $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$, entsteht in Verbindung mit Jodwasserstoff neben anderen Jodüren bei der Einwirkung von Ammoniak auf Jodallyl, ist auf diesem Wege jedoch noch nicht rein erhalten worden. Am schnellsten dürfte die Reindarstellung durch Erhitzen des Tetrallylammoniumoxydhydrats (s. u.) gelingen. Die Base geht als Oel über, dessen Eigenschaften nicht näher untersucht sind. Die salzsaure Lösung desselben liefert mit Platinchlorid ein blassgelbes Doppelsalz von der Zusammensetzung: $\left[\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)_3 \text{NCl}\right]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Tetrallylammoniumoxydhydrat, $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{NOH}^1$.

Das Jodür dieser Base ist das Hauptproduct der längeren Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Jodallyl. Die entstandene Krystallmasse wird in Wasser gelöst; durch Aetzkali fällt man sodann das Jodür aus, welches anfangs ein Oel bildet, dann krystallinisch erstarrt. Man kann die Verbindung dadurch reinigen, dass man das anhaftende Kali in kohlen-saures Salz überführt und dann die Masse mit absolutem Alkohol behandelt, welcher nur das Jodür löst. Die Ammoniumbase selbst erhält man auf gewöhnlichem Wege durch Erwärmen der wässrigen Jodürlösung mit Silberoxyd; sie ist noch nicht völlig rein dargestellt, dagegen die Doppelverbindung ihres Chlorürs mit Platinchlorid: $[(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{NCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ (blassgelber Niederschlag).

Das Verhalten der Base beim Erhitzen entspricht dem der früher beschriebenen analogen Verbindungen, indem die tertiäre Base, das Tri-

¹⁾ Cahours u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 102, 305.

allylamin, entsteht. Welche Zersetzungsproducte ausserdem bei dieser Reaction auftreten, ist noch nicht festgestellt. Aller Wahrscheinlichkeit nach spaltet sich der Rest in Allylen und Wasser, so dass die Reaction nach der Gleichung:



verlaufen wird.

Intermediäre, Allyl und Aethyl enthaltende Basen¹⁾.

Aus dem Allylamin sind durch Einwirkung von Jodäthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen im Wasserbade, die jodwasserstoffsäuren Salze des Allyläthyl- und des Allyldiäthylamins dargestellt worden. Die durch Kali abgeschiedenen Basen lassen sich durch

Destillation trennen. Das Allyläthylamin, $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right\} N$, eine bei 83° bis 85° siedende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, ist mit Piperidin, welches nach Cahours ebenfalls eine secundäre Base ist, isomer.

Das salzsaure Allyläthylamin krystallisirt in zerfliesslichen Blättchen, sein Platinchloriddoppelsalz, $\left(\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} NCl \right)_2 \cdot PtCl_4$, in monoklinischen Prismen, welche in Wasser fast unlöslich sind. Das schwefelsaure Salz bildet Tafeln, welche sich leicht in Wasser lösen.

Allyldiäthylamin, $\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \right\} N$, ist eine ölige, zwischen 100° und 103° siedende Flüssigkeit, welche zu ihrer Lösung 20 Thle. Wasser von 18° bedarf; beim Erwärmen scheidet sich ein Theil der Base wieder aus. — Das salzsaure Allyldiäthylamin krystallisirt und giebt mit Platinchlorid eine röthliche Doppelverbindung, $\left[\left. \begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix} \right\} NCl \right]_2 \cdot PtCl_4$, welche nicht gut krystallisirt.

Die Kenntniss der Basen, welche dem Allylhomologe einwerthige Radicale (C_nH_{2n-1}) enthalten, ist noch ausserordentlich gering. Bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Butylenbromid, $C_4H_8Br_2$, entsteht neben Butylenbasen bromwasserstoffsäures Crotonylamin, $\left. \begin{matrix} C_4H_7 \\ H_3 \end{matrix} \right\} NBr$, aus welchem die freie Base noch nicht dargestellt ist (Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 515). Einen Körper von der Zu-

¹⁾ Rinne u. Fittig, Dissertation. Göttingen, 1871.

sammensetzung $C_5H_{11}N = \left. \begin{matrix} C_5H_9 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, hat Gal¹⁾ erhalten. Nach der Entstehungsweise ist diese Base als allylirtes Aethylamin, $\left. \begin{matrix} C_2H_4(C_3H_5) \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, aufzufassen. Dieselbe entsteht durch Reduction des Nitrokörpers, $C_5H_9(NO_2)$ (welcher durch Einwirkung von Jodallyl auf die Kaliumverbindung des Nitroäthans, $C_2H_4K(NO_2)$, erhalten ist), mittelst Zink und Salzsäure. Nach beendigter Reaction wird mit Natronlauge destillirt, die Base geht bei 85° über; sie ist in Alkohol und Wasser löslich. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein in gelben Schuppen krystallisirendes Doppelsalz. — Die freie Base reagirt heftig auf Schwefelkohlenstoff, ohne jedoch eine krystallisirende Verbindung zu liefern.

Das chlorwasserstoffsäure Salz einer mit der vorigen isomeren Base entsteht, wie schon oben, S. 67 erwähnt ist, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Amylglycolchlorhydrin. Das zuerst gebildete Oxyamylamin geht unter Verlust eines Molecüls Wasser in die Base Valerylamin (von Wurtz so genannt), $\left. \begin{matrix} (C_5H_9) \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, über. Die freie Base ist nicht beschrieben.

Isomer mit beiden Körpern sind Piperidin und Allyläthylamin; auch das salzsaure Neurin, $\left. \begin{matrix} (C_2H_3)_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} NCl$, hat die gleiche Zusammensetzung, wie die entsprechenden Salze der vier genannten Basen.

Acetonamine¹⁾ (als Anhang zu den Monoaminbasen).

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton (sowohl in der Kälte, als Wärme) entstehen wesentlich drei Basen, das Diacetonamin, Triacetonamin und das aus diesem durch Wasserverlust resultirende Dehydrotriacetonamin.

Diacetonamin.

Zusammensetzung: $C_6H_{13}NO$.

Dasselbe bildet sich vorwiegend, wenn man Acetondämpfe einige Zeit mit Ammoniakgas, welches auf die Oberfläche von siedendem Aceton geleitet wird, in Berührung lässt; das so gewonnene Destillat wird mit mässig verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und sodann durch Erwärmen vom Aceton befreit; der Rückstand wird nebst dem Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der Lösung erhält man beim Erkalten schwefelsaures

¹⁾ Berl. chem. Ges. 6, 767.

²⁾ W. Heintz, Ann. Chem. Pharm. 174, 133. 175, 252.

Diacetonamin, welches kalt mit Natronlauge zersetzt wird. Die freie Base wird der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen, die ätherische, durch Chlorcalcium entwässerte Lösung vorsichtig im Wasserstoffstrome verdunstet. — Das Diacetonamin bleibt als farblose, schnell sich bräunende, stark alkalische Flüssigkeit zurück, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, über 100° unter partieller Zersetzung und Bildung von Mesityloxyd ¹⁾ überdestillirt. — Salzsaures Diacetonamin, $C_6H_{13}NOHCl$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, $(C_6H_{13}NOHCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, welches in orangegelben, schiefen, rhombischen Prismen erhalten wird.

Triacetonamin.

Zusammensetzung: $C_9H_{17}NO$
(wahrscheinlich secundäre Base).

Das Triacetonamin bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 39,6° schmelzende, quadratische Tafeln, welche sich über 100° erwärmt, zersetzen.

Diese Base entsteht am reichlichsten, wenn man Aceton, welches mit Ammoniakgas gesättigt ist, mehrere Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Das mit Salzsäure gesättigte Product wird nach Abdestilliren des Acetons zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und diese Lösung mit wenig Platinchlorid versetzt. Im Filtrat erhält man durch Zusatz von Aether und festem Platinchlorid wesentlich das Platinchloriddoppelsalz des Triacetonamins; das ihm beigemengte Salz des Diacetonamins bleibt beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge. Durch Zersetzen des ersteren mit Schwefelwasserstoff wird das salzsaure Triacetonamin, aus diesem die freie Base, in gleicher Weise wie das Diacetonamin, gewonnen.

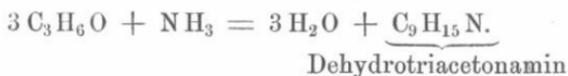
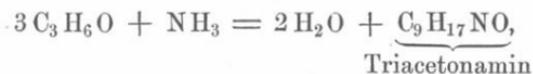
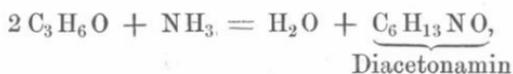
Die salzsaure Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen, durchsichtigen Prismen, ihr Platindoppelsalz, $(C_9H_{17}NOHCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$, in dunkelgoldgelben Nadeln [welche mit Städeler's Acetoninsalz (s. S. 98) identisch zu sein scheinen].

Die erste, durch Platinchlorid erhaltene Fällung (s. oben) besteht aus Platinsalmiak und dem Doppelsalz einer sauerstofffreien Base, des Dehydrotriacetonamins, dessen Formel $C_9H_{15}N$, bisher nur aus der Zusammensetzung des in schiefen, rhombischen Prismen krystallisirenden Platinchloriddoppelsalzes, $(C_9H_{15}NHCl)_2 \cdot PtCl_4$, ermittelt ist.

¹⁾ Vergl. Heintz, Berl. chem. Ges. 8, 89. Das Mesityloxyd entsteht unter Austritt eines Molecüls Ammoniak nach der Gleichung:



Die Entstehung der drei beschriebenen Basen wird durch folgende Gleichungen erläutert:



Diamine und Diammoniumbasen.

Die wichtigsten und zugleich verhältnissmässig am besten erforschten Repräsentanten dieser Körperklasse sind die Aethylendiamine, zu deren Darstellung das Aethylen-bromid, resp. -chlorid als Ausgangspunkt gedient haben. Methylbasen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Methyljodid zu erhalten wären, sind noch nicht bekannt; dagegen sind Substitutionsproducte derselben mit aromatischen Radicalen dargestellt. — Einwerthige Radicale-kommen in Diaminen nur neben zweiwerthigen vor. Letztere fehlen bei den gut charakterisirten Basen dieser Klasse nicht. Allerdings scheinen Diamine mit Atomgruppen von höherer Valenz zu existiren, jedoch ist ihre Zahl eine sehr beschränkte. Nach vielen seiner Reactionen kann man beispielsweise das Cyanamid als ein Diamin auffassen, in welchem der vierwerthige Kohlenstoff an die Stelle von vier

Wasserstoffatomen in zwei Ammoniakmoleculen getreten ist: $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \text{N.} \\ \\ \text{N.} \end{matrix} \right\}$

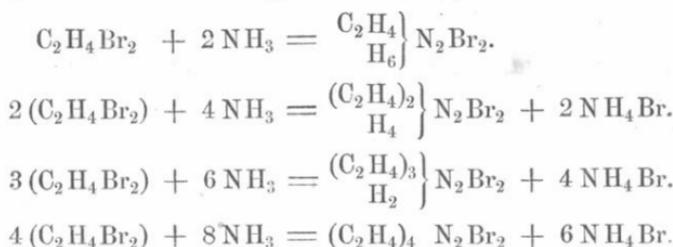
Die einfachste Betrachtungsweise über die Constitution der Diamine besteht darin, dieselben von zwei Moleculen Ammoniak abzuleiten, in denen der Wasserstoff zum Theil oder vollständig durch Radicale vertreten ist, und welche durch ein mehrwerthiges, in den bestbekanntesten Fällen zweiwerthiges Radical vereinigt werden. Im letzten Falle erklärt sich die Zweisäurigkeit der Basen wohl aus der gleichartigen Function beider Stickstoffatome.

Basen mit Radicalen der Reihe C_nH_{2n} .

Aethylen-diamine und -Ammoniumbasen.

Die Reaction, welche sich beim Erhitzen von alkoholischem Ammoniak mit Aethylen-bromid oder -chlorid vollzieht, ist eine äusserst complicirte. Einmal verläuft dieselbe analog der Einwirkung von Ammo-

niak auf die Jodide einwerthiger Radicale (z. B. Jodäthyl) unter Bildung der entsprechenden Salze von Mono-, Di- und Triäthylen-diamin, sowie Tetra-äthylenammonium; sodann entstehen aber auch die Brom-, resp. Chlorverbindungen von Tri- und Tetraminen, welche weiter unten abgehandelt sind. Die Gleichungen, nach welchen die zuerst genannten Salze entstehen, sind hier zusammengestellt:



Aethylendiamin.

Zusammensetzung: $\left. \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_4)'' \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2$ 1).

Das Aethylendiamin ist eine dickflüssige, in Wasser leicht lösliche Base, welche bei 117° ohne Zersetzung siedet. Sie ist zweisäurig. Zur Darstellung wird Aethylenbromid mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Bromammoniums wird die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aetzkali oder Silberoxyd destillirt und das zwischen 115° und 130° Uebergehende aufgefangen. — Hofmann²⁾ hat mit bestem Erfolg zu Versuchen im Grossen die an Chloriden reichen, bei der Chloralfabrikation abfallenden Nebenproducte verwerthet. Während die niedrig siedenden Antheile reichliche Mengen Chloräthyl enthalten (vergl. S. 24), sind die zwischen 70° und 100° aufgefangenen Destillate reich an Aethylen- und Aethyliden-chlorid. Letzteres kommt nicht in Betracht, da es erst gegen 160° von Ammoniak angegriffen wird. Nach Hofmann erhitzt man die obige Fraction in einem Autoclaven mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak 8 bis 10 Stunden lang auf 110°. Die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen von Alkohol und unzersetzten Chloriden befreit. In dem übrigbleibenden Syrup schiessen beim Erkalten Nadeln an, welche, aus Wasser umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen, reines salzsaures Aethylendiamin sind. Die braune Mutterlauge wird mit Aetznatron destillirt.

Die Base geht als Hydrat, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, über, welchem das eine Molecül Wasser selbst durch häufige Destillation über wasserfreiem Baryt

1) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 343 und 1859, 385.

2) Berl. chem. Ges. 4, 666 und 5, 240.

nicht entzogen werden kann. Durch wiederholte Behandlung mit Natrium gelangt man zu dem wasserfreien Aethylendiamin.

Nach Fairley (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 371) bildet sich salzsaures Aethylendiamin durch Einwirkung von nasirendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) auf Cyan nach der Gleichung:



Diese Bildungsweise würde ganz der des Methylamins aus Blausäure entsprechen, jedoch fehlen die genügenden Belege, um diese Reaction ausser Zweifel zu setzen.

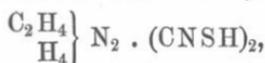
Aethylendiaminhydrat, $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dasselbe besitzt einen Siedepunkt, welcher dem der wasserfreien Base nahe liegt. Im Dampfzustande unterliegt das Hydrat vollständiger Dissociation in Aethylendiamin und Wasser, so dass die Dampfdichte vier Volumen entspricht. Dieser Umstand veranlasste Cloëz, welcher das Hydrat in Händen hatte, demselben ein geringeres Atomgewicht beizulegen.

Chemisches Verhalten des Aethylendiamins. Wird eine concentrirte, alkoholische Lösung desselben mit Oxalsäureäther versetzt, so scheidet sich eine weisse, amorphe Masse von Aethylenoxamid, $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{array} \right.$, aus, während im Filtrat äthylenoxaminsaures Aethyl enthalten ist. — Durch Behandlung des Aethylendiamins mit Säurechloriden entstehen Diamide, z. B. Aethylendibenzoyldiamid bei Anwendung von Benzoylchlorid u. s. w. — Durch salpetrige Säure zerfällt Aethylendiamin unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Oxalsäure, sowie anderen Producten (auch Aethylenoxyd tritt auf). — Schwefelkohlenstoff und Aethylendiamin vereinigen sich zu gleichen Molecülen und bilden den Körper $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \cdot \text{CS}_2$. Beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid oder einem anderen Metallsalz verliert derselbe Schwefelwasserstoff und geht in Aethylensulfoharnstoff über nach der Gleichung:



Ein Aethylensenföl, dessen Bildung möglich gewesen wäre, entsteht also nicht.

Die Salze des Aethylendiamins krystallisiren nur zum Theil. Das salzsaure, $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{Cl}_2$, wird in silberglänzenden, sehr langen Nadeln erhalten. — Das rhodanwasserstoffsäure Aethylendiamin,



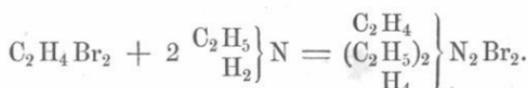
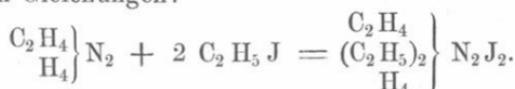
durch Sättigen der freien Base mit Rhodanwasserstoff dargestellt, kry-

stallisirt in durchsichtigen, an der Luft matt werdenden Prismen, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger, in Aether gar nicht löslich sind. Schon unterhalb des etwa bei 145⁰ liegenden Schmelzpunktes zerfallen sie in Aethylsulfoharnstoff und Rhodanammonium.

In dem Aethylendiamin können zwei und auch die vier sogenannten typischen Wasserstoffatome durch Aethyl oder andere einwerthige Radicale ersetzt werden.

Aethylendiäthyldiamin¹⁾, $(\text{C}_2\text{H}_4 \left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\})_2 \text{N}_2$, entsteht in Verbindung

mit Jod- resp. Brom-wasserstoffsäure entweder durch Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylendiamin, oder von Aethylamin²⁾ auf Aethylenbromid nach folgenden Gleichungen:



Wird das Reactionsproduct in wässriger Lösung mit Silberoxyd destillirt, so geht das Hydrat der Base, $(\text{C}_2\text{H}_4 \left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\})_2 \text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, über; das-

selbe wird nach dem Eindunsten im Vacuum als stearinartige, ammoniakalisch riechende Masse erhalten, deren anomale Dampfdichte vollständige Dissociation in Wasser und Aethylendiäthyldiamin anzeigt. Die Entwässerung gelingt schon mit wasserfreiem Baryt, welcher von der dampfförmigen Verbindung genau die Hälfte absorbirt. Die wasserfreie Base ist ein unzersetzt flüchtiges, wasserhelles, ammoniakalisches Oel. Sie bildet gut krystallisirende Salze.

Aethylenteträthyldiamin, $(\text{C}_2\text{H}_4 \left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\})_4 \text{N}_2$, entsteht in Verbindung mit Jod-, resp. Brom-wasserstoff durch Erhitzen von Aethylendiäthyldiamin (s. oben) mit Jodäthyl oder Einwirkung von Diäthylamin auf Aethylenbromid. Die durch Silberoxyd freigemachte Base oder deren Hydrat ist nicht näher untersucht. Durch weitere Behandlung derselben mit Jodäthyl entsteht Aethylenhexäthylammoniumjodid, welches mit Silberoxyd die nichtflüchtige Ammoniumbase $(\text{C}_2\text{H}_4 \left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\})_6 \text{N}_2(\text{OH})_2$, das Aethylenhexäthylammoniumoxydhydrat liefert.

¹⁾ Hofmann, Chem. Centr. 1860, S. 17 und Zeitschr. Chem. 1860, 650.

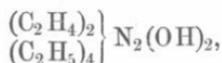
²⁾ Cloëz hat auch Methyl- und Butyl-amin auf Aethylenbromid einwirken lassen, die erhaltenen Producte jedoch nicht näher beschrieben, auch falsch interpretirt (Jahresber. d. Chem. 1859, 384).

Diäthylendiamin.

Zusammensetzung: $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N_2$ ¹⁾.

Das Bromid dieser Base bildet sich, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid. Bei der Destillation des Reactionsproductes mit Kalihydrat oder Silberoxyd geht die Base bei etwa 170° über. Sie bildet ein Hydrat, welches krystallisirt und sich in Wasser und Alkohol löst. — Die Base scheint sich auch bei der Destillation von salpetersaurem Teträthylammonium zu bilden.

Das Diäthylendiamin kann mit 2, resp. 4 Molecülen Jodäthyl in Wechselwirkung treten. Diäthylendiäthyldiamin, $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \right\} N_2$, erhält man in Verbindung mit Jodwasserstoff durch die erste Einwirkung von Jodäthyl auf die obige Base. Durch Destillation mit Silberoxyd gewinnt man die freie Base als eine bei 185° siedende Flüssigkeit. Wird dieselbe weiter mit Jodäthyl erhitzt, so entsteht Diäthylenteträthyldiammoniumjodid, $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix} \right\} N_2J_2$, welches durch Behandlung mit Silberoxyd in das nichtflüchtige Diäthylenteträthyldiammoniumoxydhydrat,



übergeführt wird. — Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylendiamin wird sofort Diäthylentetramethyldiammoniumjodid, $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ (C_2H_3)_4 \end{matrix} \right\} N_2J_2$, erhalten, aus welchem durch Silberoxyd die Ammoniumbase, $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ (C_2H_3)_4 \end{matrix} \right\} N_2(OH)_2$, dargestellt werden kann.

Triäthylendiamin,

Zusammensetzung: $(C_2H_4)_3 N_2$ ²⁾,

dessen Verbindung mit Bromwasserstoff auf oben (S. 93) bezeichnetem Wege entsteht, ist fast gar nicht bekannt. Es siedet gegen 210° und löst sich leicht in Wasser. Das von Cloëz (s. oben S. 78) beschriebene Propeniak war ohne Zweifel diese Base. Mit derselben isomer ist das von Schiff Hydracetamid genannte Diamin (vergl. S. 79).

Dass beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Ammoniak auch Teträthylendiammoniumbromid, $(C_2H_4)_4 N_2 Br_2$, entsteht, ist nachgewiesen, jedoch ist das aus demselben mittelst Silberoxyd erhaltene Teträthylendiammoniumoxydhydrat nicht näher untersucht.

¹⁾ Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1859, 385.

²⁾ Hofmann, Jahresber.

d. Chem. 1858, 343.

Propylendiamin¹⁾.

Dasselbe siedet bei 119° bis 120°, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von 0,878 specif. Gew. (bei 15°). Auffallen muss der niedrige Siedepunkt, welcher den des Aethylendiamins nur um 3° übersteigt. Die Base ist zweisäurig.

Zur Darstellung der Bromwasserstoffverbindung derselben dient das aus Glycerin dargestellte, oder das durch Absorption des Propylens²⁾ mittelst Brom gewonnene Propylenbromid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$, welches mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak in einem Digestor auf 100° so lange (drei bis vier Tage) erhitzt wird, bis eine herausgenommene Probe auf Wasserzusatz kein Bromid ausscheidet. Nach Abfiltriren des Bromammoniums löst man in der Flüssigkeit überschüssiges Aetzkali auf und erhitzt, um Ammoniak und Alkohol zu verjagen. Dann steigt das Thermometer auf 120°, bei welcher Temperatur das Propylendiamin in Verbindung mit Wasser überdestillirt. Gegen 200° folgen dann andere schwerflüssige Propylenbasen, welche noch nicht untersucht sind. — Zur Entwässerung des Hydrats muss man Natrium wiederholt anwenden.

Das Propylendiaminhydrat enthält auf 2 Mol. Diamin 1 Mol. Wasser, besitzt also die Formel $\left(\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_6 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \right)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dasselbe hat merkwürdigerweise denselben Siedepunkt (120°), wie die wasserfreie Base. Aus der Dampfdichte des Hydrats ergiebt sich vollkommene Dissociation (auf 6 Volumina).

Das salzsaure Propylendiamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_6 \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{Cl}_2$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche zerfliesslich sind, auch leicht sich in Alkohol lösen; sie schmelzen über 100°. Durch Vermischen einer verdünnten Lösung mit Platinchlorid erhält man das Doppelsalz, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_6 \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$, in vierseitigen Tafeln. — Das brom-, sowie das jod-wasserstoffsäure Propylendiamin krystallisiren dem salzsauren sehr ähnlich; das salpetersäure ist unkrystallinisch.

Oxypropylendiamin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{OH} \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2$. Die salzsaure Verbindung eines so zusammengesetzten Diamins entsteht neben anderen Salzen (vergl.

¹⁾ Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 308.

²⁾ Dasselbe wird aus Amylalkohol dargestellt (vergl. dies Lehrb. I, 368).

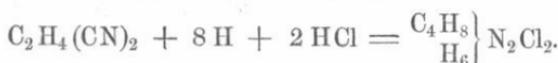
S. 84) nach Claus¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dichlorhydrin. Die Trennung der beiden Hauptproducte ist schon oben angegeben.

Andere Propylenbasen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Die von Staedeler aus dem Aceton mittelst Ammoniaks dargestellte Base, das Acetonin, könnte nach der Zusammensetzung als Tripropylen-diamin, $(C_3H_6)_3N_2$, aufgefasst werden. Fittig gelang es nicht, diese Verbindung nach den Vorschriften Staedeler's zu gewinnen. Nach den Angaben des letzteren ist dieselbe einsäurig, nach Mulder's²⁾ Untersuchungen zweisäurig.

Butylendiamin.

Zusammensetzung: $\left. \begin{array}{l} C_4H_8 \\ H_4 \end{array} \right\} N_2$.

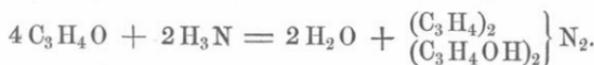
Das chlorwasserstoffsaurer Salz dieser Base entsteht nach Fairley³⁾ aus dem Aethylencyanid durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) nach der Gleichung:



Nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird das salzsaure Butylendiamin durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, zerfliesslichen Krystallen erhalten. Durch Destillation mit Natronhydrat gewinnt man die gegen 140° siedende Base.

Diamine mit zweiwerthigen Radicalen der Form $C_nH_{(2n-2)}$

sind kaum bekannt. Zu diesen Körpern mag das Diallylidendioxyallyldiamin, $\left. \begin{array}{l} (C_3H_4)_2 \\ (C_3H_4OH)_2 \end{array} \right\} N_2$, gehören, welches bei längerem Stehen von Acrolein mit alkoholischem Ammoniak und Destillation der erhaltenen gelbbraunen Flüssigkeit entsteht nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, S. 29. ²⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 228. Ueber die aus Aceton entstehenden Basen vergl. S. 89. Wahrscheinlich ist das „Acetonin“ mit dem Triacetonamin (s. S. 90) identisch. ³⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 371.

Anhang zu den Diaminen.

Monochloroxalmethylin¹⁾ und Monochloroxaläthylin²⁾.

Die salzsauren Verbindungen dieser interessanten Körper entstehen durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Dimethyl-, resp. Diäthyl-oxamid, $C_2O_2(NHCH_3)_2$, resp. $C_2O_2(NHC_2H_5)_2$. Zur Beschleunigung der Reaction erwärmt man gelinde und destillirt sodann das entstandene Phosphoroxychlorid ab. In Wechselwirkung treten 2 Mol. PCl_5 und 1 Mol. des resp. Amids. Wahrscheinlich entstehen vorübergehend die Verbindungen $\left\{ \begin{array}{l} CCl_2NH(CH_3) \\ CCl_2NH(CH_3) \end{array} \right.$, resp. $\left\{ \begin{array}{l} CCl_2NH(C_2H_5) \\ CCl_2NH(C_2H_5) \end{array} \right.$, welche sodann unter Verlust von 3 Mol. Salzsäure in $C_4H_5ClN_2$, resp. $C_6H_9ClN_2$, übergehen. Beide Verbindungen sind starke, einsäurige, tertiäre Basen.

Das Monochloroxalmethylin, $C_4H_5ClN_2$, ist eine wasserhelle, dicke, bei 204^0 bis 205^0 siedende Flüssigkeit, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, seine Verbindung mit Salzsäure, $C_4H_5ClN_2HCl$, bildet leicht lösliche Krystalle. Mit Jodmethyl vereinigt sich die freie Base zu dem in weissen Nadeln krystallisirenden Jodür, $C_4H_5Cl(CH_3)N_2J$, welches sich leicht mit Jod oder Brom verbindet.

Monochloroxaläthylin, $C_6H_9ClN_2$, eine ölige, klare, brennbare Flüssigkeit von narkotischem Geruch, siedet bei 217^0 bis 218^0 , erstarrt in einer Kältemischung zu schönen Krystallen. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, auch Wasser löslich, löst sich jedoch in kaltem leichter, als in warmem (ähnlich wie Coniin). — Salzsaurer Monochloroxaläthylin, $C_6H_9ClN_2HCl$, krystallisirt mit Wasser in Prismen und bildet mit Platinchlorid ein gut charakterisirtes Doppelsalz. Saures oxalsaurer Monochloroxaläthylin, $C_6H_9ClN_2C_2O_4H_2$, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in weissen Nadeln abgeschieden. —

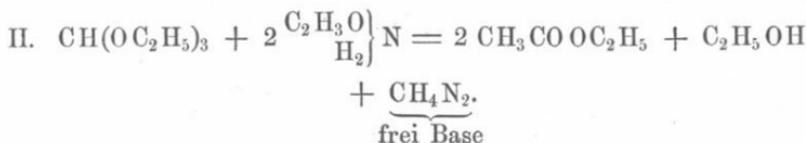
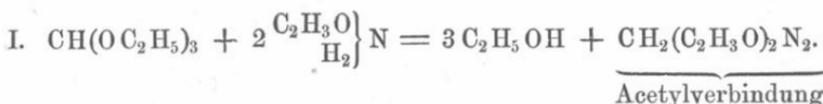
Die freie Base bildet mit salpetersaurem Silber, sowie Quecksilberchlorid schön krystallisirende Verbindungen. Sie vereinigt sich mit Jodmethyl, resp. -äthyl, sowie Bromäthyl unter lebhafter Wärmeentwicklung zu krystallisirenden Verbindungen. Aus dem Jodür, $C_6H_9Cl(CH_3)N_2J$, wird mittelst Silberoxyds eine Ammoniumbase, $C_6H_9Cl(CH_3)N_2(OH)$, als alkalische Flüssigkeit erhalten, welche mit Säuren zerfliessliche Salze bildet.

Methenyldiamin, $\left. \begin{array}{l} (CH)''' \\ H_3 \end{array} \right\} N_2$ ³⁾. Die Base selbst ist nicht in freiem Zustande rein dargestellt; die Acetylverbindung derselben entsteht durch

¹⁾ Wallach u. Böhringer, Berl. chem. Ges. 7, 1782. daselbst 7, 326.

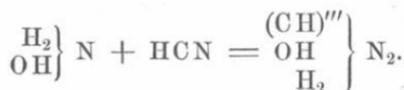
²⁾ Wallach, Berl. chem. Ges. 3, 2.

Einwirkung von Orthoameisensäureäther auf Acetamid in geschlossenem Rohr bei 180° neben Alkohol; gleichzeitig scheint sich aber auch die freie Base zu bilden. Folgende Gleichungen erläutern den doppelten Verlauf der Reaction:



Daraus folgt, dass man auf 2 Mol. Acetamid 1 Mol. des Aethers anzuwenden hat. Das Methenyldiacetyldiamin scheidet sich in weissen, würfelförmigen Krystallen aus, während in dem alkalischen Filtrat die freie Base enthalten ist. Neutralisirt man dasselbe mit Salzsäure und versetzt mit Platinchlorid, so erhält man in goldgelben Krystallen das salzsaure Methenyldiamin-Platinchlorid, $\left. \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Aus der Zusammensetzung dieses Doppelalzes geht hervor, dass die Base zweisäurig ist. — Die Acetylverbindung geht beim Erwärmen mit Wasser durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser in essigsaures Methenyldiamin über.

Als Methenyloxydiamin, $\left. \begin{array}{c} (\text{CH})''' \\ \text{OH} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$, kann das dem Harnstoff isomere Isuretin¹⁾ betrachtet werden, welches durch Vereinigung von Hydroxylamin mit Cyanwasserstoffsäure entsteht nach der Gleichung:



Das Isuretin krystallisirt in Rhomben oder dem Harnstoff ähnlichen Prismen, welche leicht mit stark alkalischer Reaction in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol, in Aether kaum löslich sind; es schmilzt bei 104° bis 105° unter partieller Zersetzung, welche bei höherer Temperatur unter Bildung von kohlenurem Ammoniak und Ammelid stürmisch verläuft. Das Isuretin ist eine einsäurige Base,

deren Salze gut krystallisiren. Salzsaures Isuretin, $\left. \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OH} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{Cl}$, bildet zerfliessliche rhombische Tafeln; das in Wasser leicht, in Alkohol

¹⁾ Lossen u. Schifferdecker, Ann. Chem. Pharm. 166, 295.

fast gar nicht lösliche schwefelsaure Salz, $\left(\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OH} \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{N}_2 \text{SO}_4$, krystallisirt in Nadeln, saures oxalsaures Isuret in flachen Prismen.

Die kochende wässerige Lösung des Isuretsin zersetzt sich unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Stickstoff und kleinen Mengen Harnstoff, Biuret, sowie Guanidin; beim Erhitzen der Base mit verdünnter Schwefelsäure entsteht neben Ameisensäure schwefelsaures Ammoniak und Hydroxylamin.

Das von Strecker¹⁾ beschriebene, durch Erhitzen von salzsaurem Acetamid dargestellte Acetdiamin, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{N}_2$, würde dem Methenyldiamin homolog sein, jedoch ist seine Existenz nach Versuchen Tawildarow's²⁾ in Frage gestellt.

Triamine mit dem Radical Aethylen³⁾.

Wie oben schon erwähnt, entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid ausser Diaminen auch solche Verbindungen, welche sich von 3, resp. 4 Mol. Ammoniak ableiten lassen, sogenannte Triamine und Tetramine⁴⁾. Fasst man sie in dieser Weise auf, so muss die Annahme gemacht werden, dass der Zusammenhang der Moleküle durch die zweiwerthigen Aethylenradicale bewirkt wird. Aus diesem Grunde ist ein Monoäthylentriamin oder ein Diäthylentetramin undenkbar, da ein Zusammenhalt von 3, resp. 4 Mol. Ammoniak durch 1, resp. 2 Atome des zweiwerthigen Aethylens nicht möglich ist.

Die Aethylentriamine zeigen in Bezug auf ihre Fähigkeit, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden, bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, einige von ihnen sind im Stande, sowohl 1, als auch 2 und 3 Mol. einbasischer Säuren zu binden. Bekannt sind das Diäthylentriamin und das Triäthylentriamin, sowie einige äthylirte Derivate derselben. Jene beiden sind in dem zwischen 200° und 250° durch Erhitzen der aus Aethylenbromid und Ammoniak erhaltenen Bromide mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 103, 328. ²⁾ Berl. chem. Ges. 5, 477. ³⁾ Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1860, 344 und 1861, 513 ff.

⁴⁾ Auch die Annahme ist zulässig, jedoch unbewiesen, dass diese Verbindungen Di- oder Monoamine sind, welche stickstoffhaltige Radicale enthalten:

z. B. $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4(\text{N H}_2) \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2$ oder: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2) \\ \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, beide isomer mit dem sogenannten Diäthylentriamin.

Kalihydrat gewonnenen Destillate enthalten; durch Fractioniren können sie nicht getrennt werden. Die Scheidung gelingt mit Hülfe der Platinchlorid-doppelsalze. Aus der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung scheidet sich beim Eindunsten zuerst das salzsaure Diäthylentriamin-Platinchlorid, $2 \left[\begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ H_5 \end{matrix} \right] N_3 \cdot 3 HCl \cdot 3 PtCl_4$, in goldgelben Nadeln ab, zuletzt ein Doppelsalz des Triäthylentriamins. Aus beiden Verbindungen werden durch Kali die freien Basen gewonnen.

Diäthylentriamin.

Zusammensetzung: $\begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ H_5 \end{matrix} N_3$.

Dasselbe ist eine bei etwa 208° unter partieller Zersetzung siedende, in Alkohol und Wasser lösliche Flüssigkeit. Mit überschüssiger Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure vereinigt sie sich zu normalen Salzen, z. B. $\begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ H_5 \end{matrix} N_3 \cdot 3 HCl$. Die Doppelverbindung mit Platinchlorid (s. oben) kann nicht, ohne sich zu zersetzen, umkrystallisirt werden.

Triäthylentriamin, $\begin{matrix} (C_2H_4)_3 \\ H_3 \end{matrix} N_3$, ist eine ölige Flüssigkeit, welche gegen 216° siedet und sich dabei theilweise zersetzt. Dasselbe hat die Neigung, ungesättigte Salze zu bilden; die normalen, mit 3 Mol. Säure, bestehen zwar und krystallisiren, jedoch nur bei Anwendung eines Ueberschusses der betreffenden Säure. Ist die Lösung der Base z. B. in Salzsäure schwach sauer, so bildet sich das Salz, $\begin{matrix} (C_2H_4)_3 \\ H_3 \end{matrix} N_3 \cdot 2 HCl$; fügt man zu diesem von der freien Base, so wird endlich ein Salz mit einem Molecül HCl erhalten. Von Doppelsalzen sind zwei mit Platinchlorid und ein normal zusammengesetztes mit Goldchlorid dargestellt. Die Verbindung $\left[\begin{matrix} (C_2H_4)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right] N_3 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ krystallisirt in grossen Prismen, das andere Doppelsalz, $2 \left[\begin{matrix} (C_2H_4)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right] N_3 \cdot 3 HCl \cdot 3 PtCl_4$, in langen goldgelben Nadeln. Das salzsaure Triäthylentriamin-Goldchlorid, $\left[\begin{matrix} (C_2H_4)_3 \\ H_3 \end{matrix} \right] N_3 \cdot 3 HCl \cdot 3 AuCl_3$, bildet gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Blättchen, deren wässrige Lösung beim Kochen unter Auscheidung von Gold sich zersetzt.

Bromwasserstoffsalze von Triaminen, in welchen 2 oder 3 Wasserstoffatome durch Aethyl vertreten sind, bilden sich neben analog zusammengesetzten Diaminen (vergl. S. 95) bei Einwirkung von Aethylamin auf Aethylenbromid. Die freien Basen sind in dem durch Erhitzen des Reactionsproductes mit Aetzkali gewonnenen Destillate enthalten. Dar-

gestellt sind die folgenden Verbindungen: Diäthylendiäthyltriamin, Diäthylentriäthyltriamin und Triäthylentriäthyltriamin. Das

erstere, $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_3$, ist in der über 200° siedenden Fraction des er-

wähnten Destillates enthalten; seine salzsaure Verbindung ist in Alkohol, sowie in Aether unlöslich und kann daher leicht rein dargestellt

werden; sie besitzt die Zusammensetzung $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N_3 \cdot 3 HCl$. Durch

Neutralisiren der Base mit Jodwasserstoff entsteht das Salz mit 2 Mol. HJ, bei Anwendung eines Ueberschusses das normale mit 3 Mol. HJ.

Das salpetersaure Salz, $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_3 \cdot 3 NO_2OH$, krystallisirt in rechtwinkligen Tafeln.

Die beiden anderen Triamine (s. oben) befinden sich in dem zwischen 220° und 250° übergelenden Destillate; sie können mit Hilfe der verschieden löslichen Platinchloriddoppelsalze getrennt werden. Das salzsaure Diäthylentriäthyltriamin-Platinchlorid,



ist schwerer in Wasser löslich, als das Doppelsalz der anderen Base, das salzsaure Triäthylentriäthyltriamin-Platinchlorid,



Das Diäthylentriäthyltriamin selbst ist ein über 220° siedendes, ätzend schmeckendes Oel, welches sich in Wasser leicht löst. Das Triäthylentriäthyltriamin ist demselben sehr ähnlich. Von beiden Basen sind nur gesättigte Salze dargestellt.

Bei längerer Berührung von Aethylenbromid mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich neben Bromammonium eine amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliche Masse ab, deren Zusammensetzung schwankt. Nach Hofmann¹⁾ lässt sich dieselbe als Verbindung von Tetraäthylentriamin, $\left. \begin{matrix} (C_2H_4)_4 \\ H \end{matrix} \right\} N_3$, mit 1, resp. 2 oder 3 Mol. Bromwasserstoff betrachten. Vielleicht ist der Körper ein Salz eines höheren Amins von unbekannter Anzahl Stickstoffatome.

¹⁾ Berl. chem. Ges. 3, 762.

Scheinbare Triamine mit dreiwertigen Radicalen $C_n H_{(2n-1)}$.

Das Kyanmethin, $(C_2H_3)_3N_3$, sowie das homologe Kyanäthin (S. 106), $(C_3H_5)_3N_3$, können als Triamine aufgefasst werden, in welchen die 9, den 3 Stickstoffatomen zukommenden Affinitäten durch 3 dreiwertige Radicale vertreten sind. Diese zuerst von Hofmann angedeutete Betrachtungsweise kann und darf nur als eine vorläufige gelten, da durch sie nicht erklärt wird, weshalb das Kyanmethin und Kyanäthin einsäurige Basen sind.

Kyanmethin ¹⁾.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)_3N_3$.

Wie das 1848 von Frankland und Kolbe entdeckte Kyanäthin aus dem Propionitril, mit dem es polymer ist, gewonnen wurde, so ist aus dem Acetonitril durch Einwirkung von Natrium das Kyanmethin dargestellt worden. Dasselbe, ohne Krystallwasser in monoklinischen Prismen krystallisirend, ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich; es schmeckt, ähnlich dem Chinin, bitter, sein Dampf wirkt hustenreizend. Es schmilzt zwischen 180^0 und 181^0 , sublimirt unzer setzt in feinen weissen Nadeln.

Zur Darstellung desselben lässt man in einer trockenen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zu fein geschnittenem Natrium Acetonitril, anfangs langsam, zutropfen. Bei der ersten heftigen Reaction entweicht ein Gas (wahrscheinlich Dimethyl); sodann lässt man das übrige Acetonitril zufließen und erwärmt im Wasserbade. Nach Beendigung der Reaction destillirt man den Ueberschuss des Nitrils ab. Der Rückstand, eine feste gelbliche Masse, welche reichlich Cyannatrium enthält, wird in heissem Wasser gelöst; beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich die Base aus, wird durch Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Entstehung des Kyanmethins kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



In der That findet sich in dem Reactionsproduct die nach dieser Gleichung berechnete Menge NaCN.

Das Kyanmethin ist in hohem Grade beständig; es kann mit Kali, ohne Zersetzung zu erleiden, geschmolzen werden. Mit Wasser auf 180^0

¹⁾ Bayer, Berl. chem. Ges. 2, 319 und 4, 176.

erhitzt, zerfällt es partiell in Ammoniak und Essigsäure; in gleicher Weise, nur schwieriger, wirkt Jodwasserstoff. — Das Kyanmethin ist eine einsäurige Base.

Salze des Kyanmethins. Das salzsaure Kyanmethin, $(C_2H_3)_3N_3 \cdot HCl$, durch Sättigen der Base mit Salzsäure erhalten, bildet luftbeständige, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche, ohne vorher zu schmelzen, zwischen 200^0 und 250^0 unter partieller Zersetzung sublimiren. Platinchlorid erzeugt in concentrirter Lösung des Salzes einen gelben, pulverigen Niederschlag, welcher in heissem Wasser gelöst, in langen Nadeln erhalten wird; sie besitzen die Zusammensetzung $[(C_2H_3)_3N_3HCl]_2 \cdot PtCl_4$.

Das bromwasserstoffsäure Kyanmethin krystallisirt wie das salzsaure; das jodwasserstoffsäure bildet triklinische, stumpfe, gelbliche Prismen, welche dem Gyps ähnlich sind.

Das salpetersäure Kyanmethin, $(C_2H_3)_3N_3 \cdot NO_2OH$, durch Sättigen der Base mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in büschelförmig gruppirten, schief zugespitzten, glänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. — Das neutrale, schwefelsäure Kyanmethin krystallisirt schwierig, leichter erhält man durch überschüssige Säure ein saures Salz, $(C_2H_3)_3N_3 \cdot SO_2(OH)_2 + SO_2(OH)_2$, in gelblichen Krystallen. — Neutrales oxalsaures Kyanmethin, $(C_2H_3)_3N_3 \cdot C_2O_2(OH)_2 + 2H_2O$, bildet weisse Nadeln, welche bei 222^0 schmelzen und sich unter Gasentwicklung zersetzen; dabei sublimirt Kyanmethin. — Das essigsäure Kyanmethin krystallisirt schwer; es geht beim Eindampfen in ein basisches Salz über.

Jodadditionsproducte. Das Kyanmethin vermag sich direct mit einem Molecül Jod zu vereinigen. Man versetzt die wässrige Lösung der Base mit alkoholischer Jodlösung in kleinen Portionen und rührt gut um. Während des Zusatzes scheiden sich dunkelrothe Kryställchen ab, welche, mit wenig Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, die Zusammensetzung: $(C_2H_3)_3N_3 \cdot J_2$ haben. An der Luft verliert die Verbindung allmähig Jod. Im auffallenden Licht sind die Krystalle roth, im durchfallenden gelb; sie sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird alles Jod entfernt.

Auch das jodwasserstoffsäure Kyanmethin verbindet sich mit einem, und sogar zwei Molecülen Jod. Das Dijodid, $(C_2H_3)_3N_3 \cdot HJ \cdot J_2$, wird durch vorsichtigen Zusatz von Jodtinctur in violetten, im durchfallenden Licht orangegelben Krystallen erhalten. Durch Kochen mit Wasser wird jodwasserstoffsäures Kyanmethin regenerirt. — Durch weitere Behandlung des Dijodids mit Jodtinctur wird ein zweites Molecül Jod aufgenommen, das entstehende Tetrajodid, $(C_2H_3)_3N_3 \cdot HJ \cdot J_4$, krystallisirt in dunkelblauen Prismen. Die sehr unbeständige Verbindung ist noch nicht rein dargestellt worden.

Substitutionsproducte des Kyanmethins.

Chlorkyanmethin, $(C_6H_5Cl)N_3$. Chlor wird von einer wässrigen Kyanmethinlösung stark absorbiert. Salzsäures Kyanmethin bildet sich neben dem Substitutionsproduct. Nach kurzem Durchleiten von Chlor sättigt man mit Kalilauge; feine weisse Nadeln scheiden sich aus. Zuweilen tritt Ammoniak auf, welches von einer tiefer gehenden Zersetzung herrührt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet der Körper lange vierseitige Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_5ClN_3 + 3H_2O$. Sie verlieren an der Luft Wasser und werden undurchsichtig. In heissem Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich. Sie schmelzen ohne Zersetzung bei 165° . Durch Natriumamalgam wird Kyanmethin regenerirt.

Das Chlorkyanmethin ist, wie das Kyanmethin, eine einsäurige Base. Die salzsäure Verbindung, $C_6H_5ClN_3 \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt in schiefen Prismen, das Platinchloriddoppelsalz $(C_6H_5ClN_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, in morgenrothen Pyramiden. Auch das schwefelsäure Chlorkyanmethin krystallisirt gut. Das Chlorkyanmethin vereinigt sich mit einem Molecül Jod, J_2 , zu einem in ziegelrothen Prismen krystallisirenden Dijodid.

Wirkt Chlor länger auf Kyanmethin ein, so geht die Zersetzung tiefer. Ausser Salzsäure bilden sich Ammoniak, Essig- und Chloressigsäure.

Bromkyanmethin, $C_6H_5BrN_3 + 3H_2O$, entsteht durch Zusatz von Brom in alkoholischer Lösung zu wässrigem Kyanmethin. Man unterbricht die Operation, wenn die Entfärbung nicht mehr rasch erfolgt. Nach dem Sättigen mit Kali fällt das Product aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vierseitige Nadeln (Schmelzpunkt 141° bis 142°) bildet.

Kyanäthin¹⁾.

Zusammensetzung: $C_9H_{15}N_3 = (C_3H_5)_3N_3$.

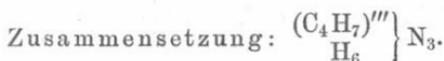
Diese, wie das Kyanmethin, einsäurige Base entsteht in gleicher Weise aus Propionitril, C_2H_5CN , welches dem Acetonitril homolog ist, durch Einwirkung von Kalium (oder Natrium). Man lässt das Nitril auf Kalium tropfen²⁾; unter lebhafter Reaction entweicht Dimethyl. Der zähe,

¹⁾ Frankland u. Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 65, 269. Vergl. auch dies Lehrb. I, 193. ²⁾ Verfährt man umgekehrt, so scheint sich kein Kyanäthin zu bilden.

gelbliche Rückstand, welcher Cyankalium enthält, wird in heissem Wasser gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Kyanäthin in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Es ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. Der Körper schmilzt bei 190° , siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung. Wie das Kyanmethin, ist das Kyanäthin höchst beständig, wird von Aetzkali nicht angegriffen.

Salze des Kyanäthins. Das salzsaure Salz krystallisirt nicht, dagegen seine Verbindung mit Platinchlorid, $[(C_3H_5)_3N_3 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, in rubinrothen Octaëdern, welche in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol löslich sind. Das salpetersaure Kyanäthin, $(C_3H_5)_3N_3 \cdot NO_2OH$, bildet grosse, farblose Prismen, das schwefelsaure krystallisirt nicht.

Butenyltriamin (Tetrylintriamin nach Fairley ¹⁾).



Das chlorwasserstoffsäure Salz dieser Base will Fairley aus dem Cyanoforn (welches durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloroform entstehen soll) durch nascirenden Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) erhalten haben. Nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird bei Destillation mit Aetznatron eine gegen 150° siedende, stechend riechende, alkalische Flüssigkeit erhalten. Das Platinchloriddoppelsalz, $\left[\begin{matrix} (C_4H_7) \\ H_6 \end{matrix} \right] N_3 \cdot 3HCl \Big]_2 \cdot (PtCl_4)_3$, bildet kleine Krystalle.

Tetramine und Tetrammoniumverbindungen.

Die in diese Gruppe gehörenden Körper leiten sich von vier Ammoniakmoleculen ab; um das Bestehen solcher Verbindungen zu erklären, ist wiederum die Vereinigung der Stickstoffatome durch mehrwerthige Radicale anzunehmen. Das denkbar einfachste Tetramin ist ein solches, in welchem der vierwerthige Kohlenstoff den Zusammenhang vermittelt: $\left. \begin{matrix} C^{IV} \\ H_8 \end{matrix} \right\} N_4$. Diese Base ist zwar noch nicht dargestellt, aber es liegt kein Grund vor, ihre Existenz zu bezweifeln. Möglicherweise entsteht dieselbe vorübergehend bei der Einwirkung von Ammoniak auf Orthokohlensäureäther, welche zur Bildung von Guanidin führt (s. dieses). — Bisher

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1863, 373.

sind nur Tetramine mit zweiwerthigen Radicalen dargestellt worden; die typischen Wasserstoffatome können in diesen Verbindungen theilweise oder vollständig durch einwerthige Radicale ersetzt werden.

Hexamethylentetramin. $C_6H_{12}N_4 = (CH_2)_6N_4$.

Syn. Hexamethylenamin, Triazohexamethylenamin (Butlerow ¹).

Diese Base entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das sogenannte Dioxymethylen (dem polymeren Methylaldehyd) unter Abspaltung von Wasser nach der Gleichung:



Das Hexamethylentetramin krystallisirt in farblosen, glänzenden Rhombendodecaëdern, welche leicht in Wasser und heissem, schwer in kaltem Alkohol löslich sind, in Aether sich fast gar nicht lösen. Sie sublimiren bei 100° immer unter, wenn auch geringer, partieller Zersetzung, mit welcher ein unangenehmer Geruch auftritt. Das Hexamethylentetramin ist eine einsäurige Base.

Zur Darstellung leitet man trockenes Ammoniakgas über gepulvertes Dioxymethylen; unter Erwärmung geht dasselbe in eine körnige krystallinische Masse über; gegen Ende der Operation erwärmt man gelinde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Base gereinigt. — Man kann dieselbe auch durch Eindunsten der bei der Oxydation von Holzgeist gewonnenen und mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit im Vacuo erhalten ²).

Das salzsaure Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4 \cdot HCl$, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Dioxymethylen. Mit Platinchlorid entsteht ein blassgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag, $[(CH_2)_6N_4 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, welcher in kaltem Wasser sich nicht löst, mit kochendem Zersetzung erleidet. — Die Base für sich giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, schwach explosiven Niederschlag.

Für die von Butlerow gegebene Constitutionsformel
$$\left. \begin{array}{l} (CH_2)_2N \\ (CH_2)_2N \\ (CH_2)_2N \end{array} \right\} N,$$

welche die Einsäurigkeit erläutern soll, ist die Bezeichnung Triazohexamethylenamin gewählt worden.

Durch Erhitzen von Methylenjodid mit alkoholischem Aethylamin ³) auf 100° entsteht das Jodid eines Tetramins, welches durch Erwärmen mit Kali, nachdem Alkohol und Aethylamin abdestillirt sind, als schwer-

¹) Ann. Chem. Pharm. 115, 352. ²) Hofmann, Berl. chem. Ges. **2**, 153.

³) J. Lermontoff, Berl. chem. Ges. **7**, 1252.

flüchtiges, auf der Oberfläche schwimmendes Oel erhalten wird. Dasselbe scheint nach der Formel $\left(\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array} \right)_4 \text{N}_4$ zusammengesetzt zu sein. Die salzsaure Lösung bildet mit Platinchlorid ein amorphes Doppelsalz.

Aethylen-tetramine und -tetrammoniumbasen¹⁾.

Die hierher gehörigen Basen, zu deren Darstellung das Aethylenbromid den Ausgangspunkt geboten hat, bilden ausschliesslich normale Salze, sind also viersäurig. Das einzig bekannte nur Aethylen enthaltende Tetramin dieser Gruppe ist das Triäthylentetramin, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_4 \\ \text{H}_6 \end{array} \right)_3 \text{N}_4$. Das Bromid desselben ist unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid enthalten, entsteht jedoch schneller und reichlicher durch Erhitzen von Aethyldiamin mit Aethylenbromid. Die durch Silberoxyd frei gemachte und durch Eindunsten dargestellte Base ist ein nicht krystallisirender Syrup. Das Platinchloriddoppelsalz, $\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_4 \\ \text{H}_6 \end{array} \right)_3 \text{N}_4 \cdot 4 \text{HCl} \right] \cdot 2 \text{PtCl}_4$, ist amorph und in Wasser unlöslich.

Von Tetrammoniumverbindungen sind nur solche bekannt geworden, in welchen neben Aethylen Aethyl vorkommt. Triäthylentetrammoniumbromid, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_4 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right)_3 \text{N}_4 \text{Br}_4$, entsteht neben bromwasserstoffsauerm Diäthylamin und Aethylenteträthylidiamin (vergl. S. 95) bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Aethylenbromid. Durch Kochen mit Silberoxyd werden die entsprechenden Basen frei gemacht. Nur das Triäthylentetrammoniumoxydhydrat, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_4 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right)_3 \text{N}_4 (\text{OH})_4$, ist nicht flüchtig, die beiden anderen destilliren mit den Wasserdämpfen über. Die mit Salzsäure gesättigte Lösung bildet mit Platinchlorid ein in Blättchen krystallisirendes in Wasser fast unlösliches Doppelsalz,

$\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_4 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right)_3 \text{N}_4 \text{Cl}_4 \right] \cdot 2 \text{PtCl}_4$, mit Goldchlorid eine Verbindung:

$\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_4 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right)_3 \text{N}_4 \text{Cl}_4 \right] \cdot 4 \text{Au Cl}_3$. Das jodwasserstoffsaurer Salz der Base krystallisirt gut.

Pentäthylenteträthyltetrammoniumbromid, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_4 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right)_4 \text{N}_4 \text{Br}_4$,

¹⁾ Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 517.

findet sich unter den Producten der Einwirkung von Aethylamin auf Aethylenbromid. Nach dem Kochen mit Silberoxyd werden die gleichzeitig entstehenden flüchtigen Basen durch Einleiten von Wasserdampf abdestillirt; der Rückstand, eine stark alkalische Flüssigkeit, besteht wesentlich aus Pentäthylenteträthyltetrammoniumoxydhydrat,

$$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_4)_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_4(\text{OH})_4.$$
 Die Doppelsalze mit Platin- und Goldchlorid sind

schwer lösliche, gelbe Niederschläge von folgender Zusammensetzung:

$$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_4)_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_4\text{Cl}_4 \cdot 2\text{PtCl}_4 \text{ und } \left. \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_4)_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_4\text{Cl}_4 \cdot 4\text{AuCl}_3.$$

Hexäthylenteträthyltetrammoniumbromid, $\left. \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_4)_6 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \end{array} \right\} \text{N}_4\text{Br}_4,$

bildet sich zuweilen neben dem zuletzt beschriebenen Bromid, schneller und reichlicher durch Einwirkung von Aethylendiäthyldiamin oder Diäthylendiäthyldiamin auf Aethylenbromid. Nähere Angaben über die Ammoniumbase selbst fehlen.

Amine oder Ammoniumbasen, welche sich von mehr als 4 Ammoniakmoleculen ableiten lassen, sind wohl denkbar, jedoch bisher nicht dargestellt. Vielleicht gehört der von Hofmann (s. S. 103) beschriebene und als Salz eines Triamins interpretirte amorphe Körper in diese Klasse der Polyamine.