Ueber die Carbylamine;

von A. Gautier *).

In der vorliegenden Mittheilung will ich einige neue Beweise für die Constitution geben, welche ich den Carbylaminen **) beigelegt habe, und zugleich die Verknüpfungsart und die Valenz der sie zusammensetzenden Elemente klarer bestimmen.

Einwirkung des Wassers. — Das Wasser löst das Aethylcarbylamin in kleiner Menge; aber das Methylcarbylamin löst sich in kaltem Wasser in beträchtlicherer Menge ($\frac{1}{10}$ etwa bei 15°) auf. Die Lösungen neutraler Salze, und namentlich die der Ammoniaksalze, lösen diese Körper besser auf, ohne sie erheblich zu verändern. Erhitzt man das Methyl- oder das Aethyl-Carbylamin mit einem Ueberschusse von Wasser 10 bis 12 Stunden lang auf 180° , so verschwindet die Carbylaminschichte allmähig, und die Gesamtmenge der beiden Flüssigkeiten erleidet eine, fast $\frac{1}{9}$ des ursprünglichen Volumens betragende Contraction. Bei dem Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren wurde festgestellt, dafs kein Gas frei geworden und kein Ueberschuß von Methyl- oder Aethylcarbylamin unangegriffen geblieben war. Die resultirende Flüssigkeit wurde nun mit überschüssigem Actzkali behandelt, und die sich entwickelnden alkalischen Gase wurden sorgfältig in Chlorwasserstoffsäure aufgesammelt; dann wurde diese Lösung eingedampft. — Bei dem Versuche mit Methylcarbylamin löste sich das in dieser Weise erhaltene chlorwasserstoffsäure Salz vollständig in siedendem wasserfreiem Alkohol, welcher bei dem Erkalten irisirende Blättchen ausschied.

*) Compt. rend. LXVI, 1214.

**) Bezüglich dieser Benennung vgl. diese Annal. CXLVI, 126. D. R.

Das Platinchlorid-Doppelsalz der zuerst (a) und der zuletzt (b) auskrystallisirten Portion wurde analysirt; gefunden wurden :

a : 41,24 pC. Pt;
b : 41,55 pC. Pt; 4,89 pC. C; 2,82 pC. H,

während sich für das Platinchlorid-Doppelsalz des Methylamins

41,56 pC. Pt; 5,07 pC. C; 2,53 pC. H

berechnen. — Bei dem Versuche mit Aethylcarbylamin war das erhaltene chlorwasserstoffsäure Salz fast vollständig in kaltem Alkohol löslich, und das gelöste Salz schmolz bei ungefähr 80°. Die Analyse seines Platinchlorid-Doppelsalzes ergab :

39,21 pC. Pt; 9,50 pC. C; 3,3 pC. H,

während sich für das Platinchlorid-Doppelsalz des Aethylamins

39,23 pC. Pt; 9,63 pC. C; 2,3 pC. H

berechnen.

Der Rückstand, aus welchem die Basen mittelst Kali ausgetrieben worden waren, wurde nach genauer Neutralisation mit Schwefelsäure im Wasserbad eingedampft. Er wurde dann mit siedenden 90-grädigem Alkohol behandelt, welcher nur eine geringe Menge von Salzen auflöste; aber diese Behandlung mußte etwa entstandenes essigsaures oder propionsaures Kali von der Hauptmasse des in Alkohol unlöslichen ameisensauren Kali's trennen. Es wurde festgestellt, daß bei beiderlei Versuchen eine sehr geringe Menge des Kalisalzes sich in dem Alkohol auflöste. Diese alkoholische Flüssigkeit wurde eingedampft und mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure destillirt; das Destillat wurde zur Zerstörung der Ameisensäure mit Quecksilberoxyd gekocht, mit Schwefelwasserstoff behandelt, gekocht, filtrirt und mit Silberoxyd gesättigt, welches bei dem Versuche mit Methylcarbylamin kein essigsaures Salz, und bei dem Versuche mit Aethylcar-

bylamin nur eine Spur von propionsaurem Salz (dessen Silbergehalt bestimmt wurde) sich bilden liefs. Ich glaube, dafs diese unerhebliche Menge auf der Anwesenheit von etwas gewöhnlichem Propionitril in dem angewendeten Aethylcarbylamin beruhte; aber der gröfste Theil des Kali's wurde in der Form von ameisensaurem Salze wiedergefunden. — Ich habe diesen Versuch etwas in Einzelheiten eingehend beschrieben, denn er ist von fundamentaler Wichtigkeit nicht nur für den Nachweis der Isomerie dieser Körper, sondern auch für den Nachweis, aus was sie sich zusammensetzen, und er zeigt in bestimmter Weise, dafs weder die Wärme noch das Wasser sie moleculare Umwandlungen erleiden lassen.

Die Einwirkung des Wassers geht vor sich gemäß den Gleichungen

Einwirkung der fixen Alkalien. — Concentrirte Kalilauge wirkt auf diese Körper bei 100 bis 120° nur schwierig ein. Man muß bis zu 180° und eben so lange wie mit Wasser erhitzen; das Alkali scheint die Aufnahme der Elemente des Wassers nicht zu beschleunigen. Es wurde wie im vorhergehenden Falle und mit derselben Vorsicht operirt; es bildet sich nur eine Spur Ammoniak. Das Platinchlorid-Doppelsalz, welches bei dem Versuche mit Methylcarbylamin erhalten wurde, ergab 41,50 pC. Platin, während sich für das Platinchlorid-Doppelsalz des Methylamins 41,56 pC. Platin berechnen. Das Platinchlorid-Doppelsalz, welches bei dem Ver-

suche mit Aethylcarbylamin erhalten wurde, ergab 39,19 pC. Pt, 9,52 pC. C und 3,51 pC. H, während sich für das Platinchlorid-Doppelsalz des Aethylamins 39,23 pC. Pt, 9,63 pC. C und 2,3 pC. H berechnen.

Der Rückstand von der Flüssigkeit, aus welcher diese Basen durch Kochen ausgetrieben worden waren, wurde mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit einer beträchtlichen Menge glasiger Phosphorsäure versetzt. An der Oberfläche der Flüssigkeit schied sich eine Schichte aus, welche gesondert und destillirt wurde. Sie ging fast ganz bei 100° über; sie bestand aus Ameisensäurehydrat, wie sich nach allen ihren Eigenschaften bestätigt fand. Bei dem Versuche mit Aethylcarbylamin siedete diese Flüssigkeit fast vollständig bei 100°; nur sehr wenig ging bei 100 bis 106 über, und oberhalb dieser Temperatur Nichts. Es stellt sich also noch einmal das heraus, daß, wenn das Aethylcarbylamin bei Anwesenheit von Kali die Elemente des Wassers aufnimmt, eben so wenig Propionsäure (welche bei 140° siedet) entsteht, als bei der Aufnahme der Elemente des Wassers aus reinem Wasser, wie oben nach einem anderen Verfahren nachgewiesen wurde.

Einwirkung der Wasserstoffsäuren. — Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure wirkt auf das Aethylcarbylamin (ich spreche in dem Folgenden nur von dieser Base, aber Dasselbe im Allgemeinen findet auch für das Methylcarbylamin statt) sehr kräftig ein. Die Einwirkung des sauren Gases ist, wie man sagen kann, gar nicht zu mäfsigen; das Aethylcarbylamin absorbirt es bei 20° mit solcher Begierde, daß der Rückstand braun und pechartig wird. — Um die Einwirkung zu mäfsigen, setzt man eine frisch bereitete Lösung von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure in wasserfreiem Aether tropfenweise zu einer kalt gehaltenen ätherischen Lösung von

Aethylcarbylamin, so lange eine Trübung hervorgebracht wird. Man erhält auf diese Art eine weisse krystallinische Masse, welche mit einem öligen Körper gemengt ist, den man durch Auspressen beseitigen kann. Wenn man das Gemische sich erhitzen liefs, so bildet das chlorwasserstoff- oder bromwasserstoffsäure Carbylamin ein bernsteingelbes Oel, welches nach einigen Tagen zu hübschen prismatischen Krystallen erstarrt.

Das chlorwasserstoffsäure Aethylcarbylamin bildet weisse Blättchen, die geruchlos, sauer und bitter schmeckend, perlmutterartig, sehr hygroscopisch, in Wasser und in absolutem Alkohol leicht löslich sind, durch welche Flüssigkeiten sie alsbald unter Bildung von Ameisensäure zersetzt werden; es ist fast ganz unlöslich in Aether.

Behandelt man das chlorwasserstoffsäure Aethylcarbylamin mit etwas concentrirter Aetzkallilauge, unter sorgfältigster Vermeidung einer Temperaturerhöhung, so erleidet es eine complicirte Zersetzung. Während sich eine gewisse Menge Aethylcarbylamin wieder bildet und in Folge vollständiger Umwandlung durch Aufnahme der Elemente des Wassers ameisensaures Kali und Aethylamin entstehen, besteht das Hauptproduct der Reaction in einer oben aufschwimmenden syrupdicken bernsteingelben Flüssigkeit, welche man scheidet, entwässert und destillirt. Dieselbe siedet fast ganz bei 200°. Sie ist süfs, neutral, nach allen Verhältnissen löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird in der Kälte durch Kali nicht angegriffen, in der Hitze durch dasselbe zu Aethylamin und ameisensaurem Salz umgewandelt. Diefs sind durchweg die Eigenschaften des von Wurtz entdeckten Aethylformiamids, und die Identität wurde durch folgende Analyse bestätigt : gefunden wurden :

48,81 pC. C; 10,26 pC. H; 19,24 pC. N; 22,69 pC. O (aus d. Diff.),

während sich nach der Formel $N \begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ CHO \\ H \end{Bmatrix}$

49,31 pC. C; 9,59 pC. H; 19,18 pC. N; 21,92 pC. O berechnen.

Bei der successiven Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und des Kali's wird also die Veränderung des Aethylcarbylamins durch die Aufnahme der Elemente des Wassers in der Art gemäfsigt, dafs nur 1 Mol. Wasser ihm zutritt und die intermediäre Verbindung $N \begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ CHO \\ H \end{Bmatrix}$ gebildet wird, was unwiderleglich dafür spricht, dafs der aus dem ursprünglichen Cyanür stammende Kohlenstoff direct an den Stickstoff und nicht an den Kohlenstoff des Aethyls gebunden ist. Die Einwirkung des Kali's auf die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung geht also vor sich gemäfs der Gleichung :

Ich habe noch hinzuzufügen, dafs bei der Einwirkung von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure und von Kali auf die Carbylamine sich auch eine geringe Menge eines oberhalb 200° siedenden alkalischen Körpers bildet, welcher Polymere der Carbylamine zu enthalten scheint.

Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale.
— Das Methyl- und das Aethylcarbylamin vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyl- und Aethyljodür zu Carbylammoniumjodüren. Dieses Verhalten unterscheidet sie durch eine neue und wichtige Eigenschaft von den länger bekannten Nitrilen, welche, wie ich bereits gesagt habe, sich bei keiner Temperatur mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale vereinigen; sie stellt sie neben die Amine, welche Alkoholradicale enthalten. Ich werde in einer nächstens zu machenden Mittheilung die Resultate meiner Untersuchungen über diese Verbindungen veröffentlichen. Ich kann auch

ankündigen, daß es mir gelungen ist, das Methyl- und das Aethylcarbylamin sehr leicht sowohl mittelst Silberoxyd als mittelst Quecksilberoxyd zu oxydiren, und daß ich eine gewisse Zahl von flüssigen und krystallinischen Verbindungen erhalten habe, von welchen einige mir bei der Analyse sehr einfache Resultate ergeben haben, die ich zu veröffentlichen beabsichtige, wenn ich alle diese Körper einer tiefer gehenden Untersuchung unterworfen habe.

Ich bin mit der Fortsetzung dieser Arbeiten in Wurtz' Laboratorium beschäftigt.

Ueber Rhoeadin und Rhoegenin;

von *O. Hesse.*

Beobachtungen über einige Opiumalkaloide bestimmten mich, die Untersuchung über Rhoeadin wieder aufzunehmen und ganz besonders diese Base mit dem Rhoegenin zu vergleichen. Das Resultat, soweit es nicht Wiederholung des früheren ist, theile ich im Folgenden mit.

Das Rhoeadin krystallisirt aus seiner Auflösung in kochendem Weingeist beim Erkalten nur in farblosen dünnen sternförmig gruppirten Nadeln, während das Rhoegenin unter denselben Umständen in rectangulären Blättchen anschiefst, so daß bei fast gleicher Löslichkeit beider Basen in kaltem Weingeist (Rhoeadin braucht 1100 Theile, Rhoegenin etwa 1500 Theile 80 procentigen Weingeist zur Lösung) ein Gehalt von Rhoegenin im Rhoeadin leicht erkannt werden kann.