Phenylamin o. Anilin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	Toluyamin o. Toluidin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{C}_{14}\text{H}_7 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$
Aethylanilin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	Aethyltoluidin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{14}\text{H}_7 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$
Diäthylanilin	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	Diäthyltoluidin	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{14}\text{H}_7 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$
Triäthylanilin	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$	Triäthyltoluidin	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{14}\text{H}_7 \end{array} \left\{ \text{N} \right.$

Zum Schlufs fügen wir hinzu, dafs die Verbrennung dieses Platinsalzes sowohl, als auch die Verbrennungen überhaupt, welche im Laufe dieser Untersuchung ausgeführt wurden, mit Gasfeuer gemacht worden sind. Es verdient bemerkt zu werden, dafs, um vollständige Verbrennung zu erzielen, die Flüssigkeiten in kleinen offenen Röhrchen, welche Kupferoxyd und ein wenig gepulvertes chloresaures Kali enthielten, gewogen wurden. Durch den hierbei am Ende der Verbrennung freiwerdenden Sauerstoff wurde die vollständige Verbrennung kleiner Kohlentheilchen erzielt, welche sonst zurückgeblieben wären.

III. Ueber das Vorkommen von Trimethylamin in der Lake eingesalzener Häringe;

von *G. H. Winkles*.

In der zehnten Abhandlung von Dr. Hofmann's „Beiträgen zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen“ *) findet sich folgende Bemerkung über Propylamin :

*) Diese Annalen LXXIX, 29.

„Wertheim, der Entdecker dieser Base, glaubt, daß sie zu dem unbekannten Propylalkohol in derselben Beziehung stehe, welche zwischen dem Methylamin, Aethylamin und Amylamin auf der einen Seite und dem Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol auf der andern Seite obwaltet. Es verdient aber bemerkt zu werden, daß die Formel C_6H_9N dieser Verbindung, welche durch den Versuch gefunden wurde, nicht nur Propylamin, sondern auch Trimethylamin (und außerdem noch Methyläthylamin) darstellt :

In der Abwesenheit entscheidender Reactionen bleibt es zweifelhaft, welche dieser Formeln die Zusammensetzung der mittelst Natronkalk aus dem Narcotin erhaltenen Base ausdrückt. Ich will hier erwähnen, daß das nach Wertheim's Verfahren dargestellte Propylamin und die Flüssigkeit, welche Trimethylamin enthält — denn noch habe ich letzteres nicht völlig rein erhalten — beide in hohem Grade denselben eigenthümlichen Fischgeruch besitzen. Auch der Umstand verdient Beachtung, daß das Propylamin unter den Zersetzungsproducten des Codeïns in der That mit Methylamin zusammen vorkommt“.

Um die Zweifel zu heben, welche hinsichtlich der Formel der oben erwähnten Base C_6H_9N vorhanden waren, unternahm ich auf Ersuchen des Herrn Dr. Hofmann die folgenden Versuche.

Die erste Frage, die sich hier aufdrängte, war, wie und woher man die Base rein und in hinreichender Menge erhalten könnte. Aufser den zwei Quellen, die Hofmann in seiner Abhandlung anführt, nämlich : die Einwirkung von Natron-Kalk auf Narcotin und die Zersetzung von Codeïn, hat Wertheim ihre Gegenwart auch in den Zersetzungs-

producten der Fischsubstanz entdeckt. Ich entschloß mich deshalb, sie in den gewöhnlichen gesalzenen Häringen oder vielmehr in der Salzlake, worin dieselben von den Küsten Schottlands und anderen Fischereien hier ankommen, aufzusuchen.

Diese Lauge besteht aus Salz, Bruchstücken von Fischen, Rogen u. s. w.; sie wird von den Kleinhändlern in London gesammelt und in Fässern von etwa 4 Centner Gehalt an die Fabrikanten von Sardellensauce, zu deren Bereitung sie vielfach gebraucht wird, verkauft.

Nach Wertheim ist das Propylamin ein sehr brennbarer Körper; ich hatte deshalb auch keine Schwierigkeit, seine Gegenwart nachzuweisen. Eine kleine Quantität der Lake wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Probirröhre mit Kalihydrat erhitzt. Es verbreitete sich ein starker Ammoniakgeruch, und die entwickelten Gase brannten mit Leichtigkeit an der Mündung der Röhre, wenn man ein brennendes Licht näherte. Da hierdurch die Gegenwart der Base oder wenigstens einer ähnlichen Base nachgewiesen war, so war ich im Stande, ohne Weiteres nach einem größeren Maßstabe zu operiren.

Der Inhalt eines Fasses, etwa 26 Gallonen, wurde mit roher Salzsäure angesäuert, filtrirt, das Filtrat beinahe zur Trockne abgedampft und mit Kalk destillirt; das Destillat wurde wieder angesäuert, abgedampft und nun mit Kalihydrat destillirt, wodurch fast die ganze Menge des widrigen Fischöles entfernt wurde, welches man bei der ersten Behandlung erhielt. Das Destillat wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und soweit abgedampft, als es die zerfließliche Beschaffenheit der Salze erlaubte; der Rückstand wurde dann mit absolutem Alkohol behandelt und filtrirt, um die vorhandene große Menge von Chlorammonium zu entfernen.

Nach Entfernung des Alkohols durch Destillation wurden Stücke von Kalihydrat in die Retorte gebracht und die wasserfreien Basen in einem Kühlapparat verdichtet. Während dieser Operation entwich durch das vorgeschlagene zweihalsige Gefäß eine bedeutende Menge brennbaren Gases, welches sich nicht verdichtete; es wurde von Wasser absorbiert.

Die verdichtete Flüssigkeit erwies sich als ein Gemische mehrerer Basen, mindestens 4, deren Siedepunkt bei 35° anfang und bis zu 140° stieg, übrigens an verschiedenen Zwischenpunkten etwas stationär blieb. Da jedoch die erhaltene Menge Substanz für die Versuche nicht hinreichte, so nahm ich sogleich ein zweites Faß Häringslake in Arbeit, wobei ich, eine von Warren de la Rue vorgeschlagene Methode befolgend, viel Mühe, Zeit und Material ersparte.

Die Lake wurde mit etwas Kalk in eine kupferne Destillirblase gebracht, die mit einem gewöhnlichen Schlangengerührrohr als Kühlapparat versehen war; eine offene Röhre wurde sodann mit einem großen Dampfkessel verbunden und durch den Deckel bis auf den Boden der Blase geführt. Hierauf wurde Dampf von hohem Druck durch die Mischung von Häringslake und Kalk getrieben, und alle durch das Alkali freigemachten flüchtigen Producte mit fortgeführt.

Die ersten 6 Gallonen des Destillats bestanden aus einer wässrigen Lösung der Basen; sie wurde mit Salzsäure angesäuert, abgedampft und der Rückstand wie das erstemal mit absolutem Alkohol behandelt.

Noch bemerke ich hier, daß das Chlorammonium, obgleich etwas löslich in absolutem Alkohol, diese Löslichkeit in Gegenwart der Chlorverbindungen der Basen, welche ich suchte, zu verlieren scheint, insofern ich bei keiner der folgenden Manipulationen auch nur eine Spur von Ammoniak zu entdecken vermochte.

Nach Verdampfung des Alkohols wurde die concentrirte wässerige Lösung der Chloride allmählig durch eine Sicherheitsröhre in eine mit kaustischem Kalk gefüllte Retorte gebracht; die Wärme, die sich durch die Zersetzung entwickelte, war hinreichend, die Destillation zu bewerkstelligen, auch ohne weitere Vermittelung einer Gasflamme.

Die minder flüchtigen Basen wurden wie gewöhnlich verdichtet und in einer zweihalsigen Vorlage aufgefangen; die flüchtigeren gingen durch mehrere Uförmig gebogene Röhren, welche in starke Kältemischungen getaucht waren. Durch Anwendung eines solchen Apparates war es Herrn Professor Hofmann wenige Tage zuvor gelungen, das Trimethylamin darzustellen.

Lange zuvor, ehe auch nur eine Spur von Flüssigkeit in der zweihalsigen Vorlage zu bemerken war, füllten sich die Uförmig gebogenen Röhren mit einer klaren, farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche mehrere Male entfernt werden mußte, ehe die Destillation zu Ende gebracht war.

Auf diese Weise erhielt ich mehr als 5 Unzen der wasserfreien Base, welche in Eis aufbewahrt werden mußte.

Von den weniger flüchtigen Basen wurde nur eine geringe Menge erhalten, sogar bei Anwendung einer hohen Temperatur; sie glichen denen, die bei der ersten Bereitung gewonnen wurden. Ich hatte jedoch bis jetzt keine Gelegenheit, sie näher zu studiren, da die flüchtigeren meine Aufmerksamkeit in Anspruch nahmen.

Der Siedepunkt dieses interessanten Körpers liegt zwischen 4 und 5° C., genau dem des Trimethylamins entsprechend, welches man durch Zersetzung des Tetramethylammoniumoxyds in der Hitze erhält. Beide sind sich in Ansehen und Geruch vollkommen gleich.

Von Wasser und Weingeist wird diese Base so heftig absorbirt als Ammoniak; mit etwa ihrem halben Volum Wasser vermischt war ich im Stande, sie aufzubewahren. Die Mischung

326 Winkles, über das Vorkommen von Trimethylamin

von gleichen Theilen Wasser und Base ist noch entzündlich und brennt wie Aether.

Diese Base ist stark alkalisch; mit Salzsäure neutralisirt bildet sie ein sehr zerfließliches Salz, das mit Platinchlorid ein prächtiges Doppelsalz in Form von orangefarbenen Octaëdern liefert.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate :

0,3125 Grm. Platinsalz	gaben	0,1165 Grm. Platin.
0,3530	" "	0,1315 " "
0,3680	" "	0,1805 " Kohlensäure.
0,3680	" "	0,1250 " Wasser.

	Procente	
Platin	37,28	37,25
Kohlenstoff	13,377	
Wasserstoff	3,776	

Folgende theoretische Werthe entsprechen der Formel :

	Theorie		Versuch
6 Aeq. Kohlenstoff	36,00	13,575	13,377
10 " Wasserstoff	10,00	3,771	3,776
1 " Stickstoff	14,00	5,279	
3 " Chlor	106,50	40,161	
1 " Platin	98,68	37,214	37,265
	265,18	100,000.	

Nachdem ich auf diese Art einen Körper erhalten hatte, welcher hinsichtlich seiner Zusammensetzung u. s. w. dem Propylamin von Wertheim entsprach, versuchte ich seine Constitution zu ermitteln.

Untersucht man die oben erwähnten Formeln :

so sieht man leicht, dafs man, um eine Base zu erhalten, welche in ihren Reactionen dem Oxyde von Dr. Hofmann's vierter Classe von zusammengesetzten Ammoniakbasen entspräche, resp. 1, 2 oder 3 Aequivalente eines Alkoholradicals zu substituiren hätte; durch Einhalten dieses Verfahrens müfste die richtige Formel der Base ohne Weiteres ermittelt werden.

Fügt man Jodmethyl zu einigen Tropfen der wasserfreien Base, so tritt augenblicklich Reaction ein; das Gemisch explodirt und erhitzt sich stark, während die weifse Substanz, die sich hierbei bildet, mit Heftigkeit aus der Proberöhre geschleudert wird. Ruhiger geht der Versuch vor sich, wenn man die Base mit Wasser oder besser mit Weingeist verdünnt, ehe man das Jodmethyl zusetzt.

Die hierbei entstandene Jodverbindung wurde erhitzt, um den Ueberschuß von Jodmethyl zu entfernen, und sodann in siedendem Wasser gelöst, woraus sie sich beim Erkalten in schönen weifsen rechtwinkligen Säulen abschied.

Die Analyse dieses Salzes, bei 100° getrocknet, gab folgende Zahlen :

0,7512	Grm. Substanz	gaben	0,8813	Jodsilber.
0,4138	"	"	0,3626	Kohlensäure.
0,4138	"	"	0,2237	Wasser.

	Procente
Jod	63,425
Kohlenstoff	23,89
Wasserstoff	6,00.

Folgende theoretische Werthe entsprechen der Formel :

		Theorie		Versuch
8 Aeq.	Kohlenstoff	48,00	23,869	23,89
12 „	Wasserstoff	12,00	5,967	6,00
1 „	Stickstoff	14,00	6,962	
1 „	Jod	127,10	63,202	63,425
		201,10	100,000.	

Fügt man zu einer wässerigen Lösung der Jodverbindung etwas Kali, so scheidet sich das Jodid wieder unverändert ab, da es in einer kalihaltigen Flüssigkeit weniger löslich ist, als in reinem Wasser.

Zusatz von Silberoxyd scheidet das Jod aus dem Salze als Jodsilber ab, ohne dafs hierbei eine flüchtige Substanz weggeht, auch wenn man zum Sieden erhitzt; die Lösung wird hierbei stark alkalisch.

Diese beiden Reactionen beweisen, dafs die in zersetzten Fischen vorkommende Base Trimethylamin ist, und nicht Propylamin, wie Wertheim vermuthete.

Die Analyse des Platinsalzes gab nachstehende Resultate; es wurde durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zu dem durch Silberoxyd isolirten Oxyde der Base dargestellt.

I. 0,1838 Grm. Platinsalz gaben 0,0644 Grm. Platin.

II. 0,3266 „ „ „ 0,1148 „ „
 0,3675 „ „ „ 0,2420 „ Kohlensäure.
 0,3675 „ „ „ 0,1495 „ Wasser.

	Procente	
Platin	35,04	35,15
Kohlenstoff	17,96	
Wasserstoff	4,57.	

Folgende Werthe entsprechen der Formel :

		Theorie		Versuch
8 Aeq.	Kohlenstoff	48,00	17,193	17,96
12 „	Wasserstoff	12,00	4,298	4,57
1 „	Stickstoff	14,00	5,015	
3 „	Chlor	106,50	38,144	
1 „	Platin	98,68	35,350	35,10
		279,18	100,000.	

Ueber eine neue Bildung des Amarins und Lophins;

von Dr. A. Gößmann,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Göttingen.

Bei Gelegenheit der von mir neulich mitgetheilten neuen Bereitungsweise des Aethylamins *) aus saurem schwefligsaurem Aldehydammoniak durch Destillation mit Kalk, sprach ich die Vermuthung aus, daß sich die analogen Verbindungen auch aller übrigen Aldehyde wahrscheinlich ähnlich verhalten und zur Entstehung von entsprechenden Basen Veranlassung geben würden. Ich habe mich zunächst mit dem Verhalten des Bittermandelöls, des Aldehyds der Benzoësäure, beschäftigt. Die schwefligsaure Verbindung bereitete ich auf die Weise, daß ich nach den Angaben von Bertagnini **) eine concentrirte alkoholische Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak mit einer hinreichenden Menge Bittermandelöl mischte, die nach dem Erkalten und bei längerem Stehen sich nicht mehr vermehrende Krystallmasse sammelte und trocknete. Die vollständig getrocknete Masse vermischte ich mit dem drei- bis vierfachen Volumen sehr trockenem,

*) Diese Annalen XCI, 122.

**) Diese Annalen LXXXV, 179 u. 268.