winnt, durch Hinzufügen von Dreifach-Chlorgold, löslich in gelben Tafeln von der Zusammensetzung:

Ich habe auch noch einige Versuche über die Wirkung des Aethylendibromid auf Triäthylstibin angestellt. Die Reaction ist langsam und erfordert lange fortgesetzte Digestion bei Temperaturen, die höher sind, als die des siedenden Wassers. Die Röhren enthielten ohne Ausnahme viel Gas, und das Product der Reaction erwies sich als ein zusammengesetztes Gemisch mehrerer Verbindungen, von denen viele secundäre waren, die mich in keinem Falle zu einer genaueren Prüfung des Processes veranlassten. Ich unterlasse es, die wenigen Platin- und Chlorbestimmungen, welche gemacht wurden, anzugeben, weil sie eine einfache Erklärung nicht zulassen.

XLVIII.

Beiträge zur Geschichte der Monamine. Trennung der Aethylbasen.

Von

H. W. Hofmann.

(Phil. Mag. (4.) XXII. No. 149. p. 477.)

Die Darstellung der Aethylbasen durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl bietet eine Schwierigkeit dar, die sich von der allgemeinen Anwendbarkeit dieser sonst so bequemen Methode sehr unterscheidet. Diese Schwierigkeit beruht auf der gleichzeitigen Bildung aller 4 Aethylbasen. Die Gleichungen:

sind eine ideale Darstellung der 4 verschiedenen Phasen, durch welche das Ammoniak während seiner Umbildung in Teträthylammoniumjodid durchgeht. In der Praxis findet man es unmöglich, diese Umwandlung in allen den verschiedenen Abschnitten, wie sie durch diese Gleichungen angezeigt werden, auszuführen. Das erste Substitutionsproduct, wie es durch die Gegenwart des Agens der Substitution erzeugt, wird unmittelbar wieder angegriffen, indem das zweite Product gebildet wird, welches seinerseits in die 3. ja sogar 4. Verbindung umgeändert werden kann. Die folgenden Gleichungen stellen vielleicht das Endresultat der mehreren Wandlungen, welche bei der Wirkung des Ammoniaks auf Aethyljodid gebildet werden, correcter dar:

Die Mischung der Jodide liefert, wenn sie der Wirkung von Kali unterworfen wird, Ammoniak, Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin, indem das Hydrat von Teträthylammonium in Aethylen, Triäthylamin und Wasser zerfällt. Die Trennung der drei Aethylammoniakverbindungen bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten dar. Da die Unterschiede zwischen ihren Siedepunkten ziemlich beträchtlich sind:

Aethylamin-Siedepunkt 18°,

Diäthylamin-Siedepunkt 57,5°,

Triäthylamin-Siedepunkt 94°,

dachte ich, dass sie leicht durch Destillation getrennt werden könnten. Indessen thaten Versuche, die mit sehr grossen Mengen ausgeführt wurden, dar, dass sogar nach zehn fractionirten Destillationen die Basen weit entfernt waren, rein zu sein.

Nach vielen erfolglosen Versuchen fand ich ein einfaches und gutes Verfahren, nach welchem die drei Aethylbasen leicht und vollkommen getrennt werden konnten. Diess Verfahren besteht darin, dass man die wasserfreie Mischung der 3 Basen der Wirkung des wasserfreien oxalsauren Aethyloxyds aussetzt. Bei dieser Behandlung wird

Aethylamin in Diäthyloxamid umgewandelt, einen schönen krystallinischen, sehr schwer in Wasser löslichen Körper, Diäthylamin geht in ätheroxaminsaures Aethyloxyd über, eine Flüssigkeit, die bei sehr hoher Temperatur siedet, während Triäthylamin durch oxalsaures Aethyloxyd nicht angegriffen wird.

Bei der Wirkung des oxalsauren Aethers auf Aethylamin können zwei Substanzen gebildet werden, nämlich äthyloxaminsaures Aethyloxyd und Diäthyloxamid.

In Wirklichkeit scheint es, dass nur die zweite dieser Verbindungen gebildet wird.

Bei der Einwirkung von Aethyloxalat auf Diäthylamin, können zwei ähnliche Phasen unterschieden werden, die fähig sind hervorzubringen respective diäthyloxaminsaures Aethyloxyd = $\left[\begin{array}{c} (\text{C}_4\text{O}_4)''(\text{C}_4\text{H}_5)_2\text{N} \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}_2$ und Teträthyloxamid

In Wirklichkeit wird nur die erste dieser zwei Verbindungen erzeugt.

Die Wirkung des oxalsauren Aethyloxyds auf Triäthylamin könnte die Bildung eines secundären Oxalats von Teträthylammonium bewirkt haben.

Unter den Umständen, unter denen ich arbeitete, gehen die beiden Substanzen keine Verbindung ein.

Das Product der Einwirkung von oxalsaurem Aethyloxyd auf die Mischung der Aethylbasen liefert, wenn man

im Wasserbade destillirt, *Triäthylamin*, frei von Aethylamin und Diäthylamin.

Das, was in der Retorte übrig bleibt, erstarrt beim Erkalten zu einer fasrigen Masse von Diäthyloxamidkrystallen, welche mit einer öligen Flüssigkeit durchtränkt sind. Man lässt sie, nachdem sie von dem Oel befreit sind, aus kochendem Wasser herauskrystallisiren. Mit Kali destillirt liefern diese Krystalle *Aethylamin*, frei von Diäthylamin und Triäthylamin.

Die ölige Flüssigkeit wird auf 0° erkältet, falls noch einige Krystalle darin enthalten sind; hierauf wird sie der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt steigt schnell auf 260°. Was bei dieser Temperatur überdestillirt ist reines biäthyloxaminsaures Aethyloxyd, aus welchem durch Destillation mit Kali *Diäthylamin* frei von Aethylamin und Triäthylamin gewonnen werden kann.

XLIX.

Ueber die Guajakharzsäure und das Pyroguajacin *).

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch.
zu Wien.)

Der 112. Band p. 182 der Annalen der Chemie enthält eine vorläufige Notiz über einen neuen krystallisirbaren Bestandtheil des Guajakharzes, dessen weitere Untersuchung der Verf. mit Dr. v. Gilm ausgeführt hat. Das Verfahren zur Darstellung des krystallisirbaren Körpers ist folgendes: Ein Pfund Harz wird in so viel Alkohol gelöst, dass die

*) Vergl. dies. Journ. LXXV, 1.