Ueber einige Molekularverbindungen der Amine;

von

W. Rudnew.

Bei der schon vor langer Zeit von mir ausgeführten Untersuchung über Tertiärbutylamin und Tertiäramylamin¹⁾ hatte ich auch einige Versuche gemacht, um die entsprechenden Imidbasen darzustellen. Da die tertiären Alkyljodide beim Erwärmen mit Aminen keine Imidbasen gaben, sondern sich unter Bildung von Jodwasserstoff und Alkylen spalteten, so hatte ich diese Jodide auf die entsprechenden primären Amine bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen. Ein Gemisch von äquivalenten Mengen tertiären Butyljodids und Tertiärbutylamins verwandelte sich beim Stehen in zugeschmolzenem Rohre theilweise in grosse prismatische Krystalle. Beim Oeffnen des Rohres war kein bedeutender Druck zu bemerken und daher zu vermuthen, dass bei der Reaction zwischen Amin und Jodid keine Spaltung des letzteren stattgefunden hatte. Die so dargestellten Krystalle hatten starken Amingeruch; nach dem Waschen mit Aether und Verdunsten des letzteren über Schwefelsäure wurde in denselben der Jodgehalt bestimmt, der auf das jodwasserstoffsäure Salz des Dibutylamins stimmte. Da man von einer Elementaranalyse einer solchen dissociirbaren Verbindung keine genauen Resultate erwarten konnte, so hatte ich von letzterer Abstand genommen. Beim Zersetzen der krystallinischen Verbindung mit Kalilauge hatte ich aber kein Dibutylamin, sondern nur Butylamin erhalten. Ebenso hatte die Substanz beim Kochen mit Wasser freies Tertiärbutylamin ergeben.

Da ich mich nun auf die Entstehungsweise und auf den Jodgehalt des Körpers stützte, hatte ich die erhaltene Verbindung als jodwasserstoffsäures Tertiärdibutylamin,

betrachtet. Die Eigenschaften dieser Verbindung, die von denen der anderen Imidbasen vollständig abwichen, suchte ich durch den Einfluss von tertiären Kohlenwasserstoffradicalen zu er-

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 11, 174.

klären. Auf dieselbe Weise hatte ich durch Einwirkung von tertiärem Amyljodid auf Tertiärbutylamin eine krystallinische Verbindung erhalten, die ganz dieselben Eigenschaften und denselben Jodgehalt hatte, wie die oben erwähnte. Trotzdem hatte ich nach Analogie die letztere Verbindung als das jodwasserstoffsäure Butylamylamin,
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \text{---} \text{NH.HJ} \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C} \end{array}$$
 aufgefasst.

Ich konnte damals diese Verbindungen aus Mangel an Material einem genaueren Studium nicht unterwerfen. Aber bei näherer Betrachtung der von mir beobachteten Zersetzungen dieser Verbindungen ist leicht zu erkennen, dass die Eigenschaften dieser Verbindungen, die sich ganz von denen der entsprechenden Salze aller anderen Imidbasen unterscheiden, sich schwer erklären lassen, wenn man die Verbindungen für Salze der Imidbasen hält. Deshalb habe ich in jüngster Zeit eine Reihe von neuen Versuchen gemacht, um die Einwirkung von Alkyljodiden auf Amine bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von Wasser zu studiren. Dadurch wurde festgestellt, dass die beiden oben erwähnten von mir dargestellten Substanzen keine Salze von Imidbasen sind, sondern ein und derselbe Körper, nämlich eine molekulare Verbindung von jodwasserstoffsäurem Tertiärbutylamin mit demselben Amin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2.\text{HJ}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$. Die Verbindung wurde nicht in ganz reinem Zustande erhalten, da es überhaupt fast unmöglich ist, eine solche dissociirbare Verbindung rein darzustellen.

Einwirkung des tertiären Butyljodids und tertiären Amyljodids auf Tertiärbutylamin.¹⁾ — Die krystallinische Verbindung, welche beim Stehenlassen eines Gemenges äquivalenter Theile von tertiärem Butyljodid und Tertiärbutylamin während einiger Tage entsteht, wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Beim

¹⁾ Diese Versuche wurden schon vor langer Zeit ausgeführt. Ich erlaube mir dieselben hier mitzuthemen, da sie in innigem Zusammenhange mit allen anderen stehen und in deutscher Sprache noch nicht veröffentlicht sind.

Oeffnen des zugeschmolzenen Rohres, in welchem die Reaction vorgenommen wurde, bemerkte ich keinen bedeutenden Druck. Die Krystalle riechen stark nach Amin, sind sehr löslich in Wasser und Alkohol und werden aus der alkoholischen Lösung nicht durch Aether gefällt. Die auf oben erwähnte Weise gereinigten Krystalle wurden analysirt.

1. 0,276 Grm. Substanz gaben 0,250 Grm. AgJ.

2. 0,507 Grm. Substanz gaben 0,4635 Grm. AgJ.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_9NH_2 \cdot HJ, C_4H_9NH_2 : (C_4H_9)_2NH \cdot HJ:$		1.	2.
J	46,35	48,96	49,41 %.
	49,42		

Beim Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung allmählich, wobei der Jodgehalt steigt. Bei der Analyse derselben Krystalle nach mehrmonatlichem Aufbewahren bekam ich folgende Resultate.

1. 0,6385 Grm. Substanz gaben 0,594 Grm. AgJ.

2. 0,848 Grm. Substanz gaben 0,823 Grm. AgJ.

Gefunden:	
1.	2.
J	50,27
	50,17 %.

Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, und diese Lösung mit Kalilauge destillirt. Aus dem Destillate wurde das Amin mit Kalihydrat ausgeschieden und über Baryumoxyd getrocknet. Das getrocknete Amin siedet constant bei $44,5^{\circ}$ — $45,5^{\circ}$, ist also reines Tertiärbutylamin. Das aus diesem Amin dargestellte chlorwasserstoffsaurer Salz wurde analysirt.

0,335 Grm. Substanz gaben 0,4375 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_4H_9NH_2 \cdot HCl:$		Gefunden:
Cl	32,42	32,27 %.

Das Salz wurde in seine Verbindung mit Platinchlorid übergeführt.

0,336 Grm. Platinverbindung gaben 0,118 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_4H_9NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4:$		Gefunden:
Pt	35,33	35,12 %.

Beim Kochen der wässrigen Lösung der krystallinischen Verbindung bekommt man ein Destillat, welches freies Amin enthält. Nach der Sättigung mit Salzsäure und nach dem Zusatz von Platinchlorid wurde das wässrige Destillat bis zur Trockne abgedampft. Die aus Alkohol umkrystallisirte Platin-

verbindung hatte alle Eigenschaften der entsprechenden Verbindung des Tertiärbutylamins.

0,3615 Grm. Substanz gaben 0,1265 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_4H_9NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	35,33	34,99 %.

Ich habe das tertiäre Butyljodid auch mit einem Ueberschuss von entsprechendem Amin behandelt. In diesem Falle bemerkte ich beim Oeffnen des Rohres einen Druck, und die Krystalle enthielten mehr Jod, als die früher dargestellten.

0,678 Grm. der auf diese Weise erhaltenen Substanz gaben 0,642 Grm. AgJ, was einem Jodgehalt von 51,08 % entspricht.

Lässt man in einem zugeschmolzenen Rohre das Gemisch äquivalenter Mengen von Tertiärbutylamin und tertiärem Amyljodid stehen, so verwandelt sich ungefähr $\frac{2}{3}$ des Gemisches nach einigen Tagen in grosse prismatische Krystalle. Die Krystalle wurden auf dieselbe Weise, wie oben angeführt, gereinigt.

0,4655 Grm. Substanz gaben 0,4285 Grm. AgJ.

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C_4H_9)(C_5H_{11})NH \cdot HJ$: $C_4H_9NH_2 \cdot HJ, C_4H_9NH_2$:	
J	47,03	46,35
		49,66 %.

Die Analyse der Verbindung nach dreimonatlicher Aufbewahrung gab folgende Resultate.

1. 0,3455 Grm. Substanz gaben 0,323 Grm. AgJ, entsprechend 50,52 % J.

2. 0,5735 Grm. Substanz gaben 0,5345 Grm. AgJ, entsprechend 50,37 % J.

5 Grm. dieser krystallinischen Verbindung wurden mit Natronlauge destillirt, das erhaltene Amin in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt und das letztere analysirt.

1. 0,212 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,2765 Grm. AgCl.

2. 0,459 Grm. desselben Salzes gaben 0,5995 Grm. AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_4H_9NH_2 \cdot HCl$:	1. 2.
Cl	32,42	32,27 32,31 %.

7 Grm. der Verbindung wurden mit Wasser destillirt, das aus wässrigem Destillate abgeschiedene Amin siedete bei 45° ; das Amin wurde in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt.

0,277 Grm. dieses Salzes gaben 0,362 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4H_9NH_2 \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl	32,42	32,32 %.

Man bekommt also bei der Einwirkung von tertiärem Amyljodid auf Tertiärbutylamin wieder dieselbe Verbindung von jodwasserstoffsäurem Butylamin mit demselben Amin, $C_4H_9NH_2 \cdot HJ$, $C_4H_9NH_2$.

Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Tertiäramylamin. — Lässt man ein Gemisch äquivalenter Mengen dieser beiden Substanzen stehen (es wurden 14 Grm. Amin mit 28 Grm. Jodid gemischt), so bemerkt man schon nach einem Tage die Ausscheidung von grossen blättrigen Krystallen. Die mit Aether gewaschenen Krystalle wurden einige Stunden in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure gelassen, um den Aether zu entfernen. Die Krystalle hatten starken Amingeruch. Die Analysen, die in einigen Zeitintervallen ausgeführt wurden, zeigen, dass beim Aufbewahren dieser Verbindung ihr Jodgehalt allmählich steigt. Die Analyse Nr. I ist unmittelbar nach dem Trocknen der Substanz, Analyse Nr. II nach kurzer Aufbewahrung der Substanz und Analyse Nr. III nach längerer Aufbewahrung ausgeführt.

- I) 0,766 Grm. Substanz gaben 0,617 Grm. AgJ.
 II) 1. 0,503 Grm. Substanz gaben 0,410 Grm. AgJ.
 2. 0,530 Grm. Substanz gaben 0,4345 Grm. AgJ.
 III) 0,361 Grm. Substanz gaben 0,301 Grm. AgJ.

	Berechnet für			
	$(C_5H_{11})(C_4H_9)NH \cdot HJ$:		$C_5H_{11}NH_2 \cdot HJ$, $C_5H_{11}NH_2$:	
J	47,03		42,05 %.	
	Gefunden:			
	I.	II.		III.
		1.	2.	
J	43,53	44,05	44,30	45,06 %.

4,5 Grm. der erhaltenen Krystalle wurden mit Kalilauge destillirt. Nach Sättigen des Destillates mit Salzsäure wurde von demselben ein Theil wieder abdestillirt, und zu diesem neuen Destillate Pottasche in grosser Menge zugesetzt, wobei keine ölige Schicht erhalten wurde. Die bei der letzteren Destillation gebliebene Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes

wurde bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand über Schwefelsäure völlig getrocknet.

1. 0,278 Grm. Substanz gaben 0,311 Grm. AgCl.
2. 0,351 Grm. Substanz gaben 0,3945 Grm. AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_6H_{11}NH_2 \cdot HCl$:	1	2.
Cl	28,74	27,68	27,81 %.

Die Analyse desselben Salzes, welches aber vorher durch Auflösen in Alkohol und Ausscheidung mit Aether gereinigt war, gab folgendes Resultat.

0,258 Grm. Substanz gaben 0,2915 Grm. AgCl, was 27,96 % Chlor entspricht.

Diese Analysen zeigen also, dass bei der Zersetzung mit Kalihydrat Amylamin erhalten wurde, welchem aber eine ganz geringe Menge des secundären Amins beigemischt war. In der That wurde bei der Zersetzung einer anderen Portion derselben krystallinischen Verbindung mit Kalihydrat Amin ausgeschieden, welches bei der Destillation fast vollständig bei 77,5° überging, wobei als Rückstand eine ganz geringe Menge eines Oels blieb, welches in Wasser unlöslich ist und einen besonderen, den secundären Aminen eigenthümlichen Geruch besitzt.

Der zweite Versuch mit Tertiäramylamin wurde unter denselben Bedingungen gemacht, nur mit dem Unterschiede, dass ein Ueberschuss an Amin genommen und die Reaction in einem zugeschmolzenen Rohre ausgeführt wurde. Beim Stehenlassen eines Gemenges von 7 Grm. Tertiäramylamin und 8 Grm. tertiärem Butyljodid erfolgt die Bildung der Krystalle viel schneller, als im vorigen Falle, in welchem die äquivalenten Mengen gemischt waren. Das Rohr wurde nach einer Woche geöffnet, wobei 790 Ccm. Isobutylen (ungefähr bei 25°) gesammelt wurden, welche bei normalem Drucke 1,798 Grm. Isobutylen entsprechen, die durch Zersetzung von 5,9 Grm. des tertiären Butyljodids entstanden waren. Die Menge der erhaltenen Krystalle war ungefähr 9,54 Grm. Die gereinigten und getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

1. 0,5725 Grm. Substanz gaben 0,491 Grm. AgJ.
2. 0,676 Grm. Substanz gaben 0,5865 Grm. AgJ.

J	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_5H_{11}NH_2 \cdot HJ, C_5H_{11}NH_2 :$	1.	2.
	42,05	46,35	46,89 %.

Die bei dem letzteren Versuche dargestellten Krystalle haben einen grösseren Jodgehalt, als die früher erhaltenen, was theils und zwar hauptsächlich von einer grösseren Beimischung von jodwasserstoffsauem Salz des primären Amins herrührt, theils, wie unten gezeigt wird, von der Beimischung an jodwasserstoffsauem Salz des secundären Amins

Worin die Ursache liegt, dass die Krystalle, welche aus einem Gemisch mit überschüssigem Amin ausgeschieden waren, eine grössere Quantität des jodwasserstoffsaueren Butylamins enthalten, ist schwer zu entscheiden; vielleicht ist der Grund darin zu sehen, dass man in Folge schnellerer Ausscheidung der Verbindung dieselbe in viel kleineren Krystallen bekommt, welche beim Trocknen über Schwefelsäure das Amin schneller verlieren. Betrachtet man diese Krystalle als ein Gemisch, welches nur aus jodwasserstoffsauem Amylamin und der oben erwähnten Molekularverbindung besteht, so findet man durch die Rechnung nach analytischen Ergebnissen, dass sie 73,15% an ersterem und 26,85% an letzterem enthalten. Ein solches Gemisch muss 21,07% an halbgebundenem Amin enthalten. In der That habe ich durch Destillation der Krystalle mit Wasser 18,36% freies Amin enthalten (durch Titriren mit Salzsäure bestimmt). Die nach Abdestilliren des Amins aus der wässrigen Lösung der krystallinischen Verbindung gebliebene Flüssigkeit wurde nochmals mit reinem Natronhydrat destillirt; im Rückstande wurde der Jodgehalt bestimmt, den ich = 46,69% der ursprünglichen Substanz fand. Das beim Zersetzen mit Wasser erhaltene Amin wurde in sein salzsaures Salz übergeführt, ebenso die Portion des Amins, welche beim Destilliren mit Natronhydrat erhalten wurde; beide Portionen des chlorwasserstoffsaueren Salzes wurden analysirt.

- 0,3505 Grm. des ersten Salzes gaben 0,394 Grm. AgCl.
- 0,578 Grm. des ersten Salzes gaben 0,640 Grm. AgCl.
- 0,368 Grm. des zweiten Salzes gaben 0,414 Grm. AgCl.

Cl	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl:$	1.	2.	3.
	28,74	27,82	27,39	27,83 %.

Diese Analysen zeigen also, dass die beiden Portionen eine Beimischung von Salz mit geringerem Chlorgehalt enthalten, am wahrscheinlichsten das Salz des secundären Amins. Dieser Schluss wurde noch dadurch bestätigt, dass man beim Destilliren der Krystalle mit Wasser ein ganz trübes Destillat bekommt (primäres Amylamin ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich).

Einwirkung von Isobutyljodid auf Isobutylamin.

Gleichzeitig mit den Versuchen über Tertiäramylamin habe ich auch die Einwirkung von Isobutyljodid auf Isobutylamin untersucht. Aus einem Gemisch äquivalenter Mengen der beiden Substanzen in einer Glasflasche scheiden sich grosse, farblose Tafeln aus, die auf die oben beschriebene Weise gereinigt und getrocknet wurden. Die trocknen Krystalle riechen nach Amin; beim Lösen in einer kleinen Quantität Wasser scheidet sich eine ölige Schicht auf der Oberfläche der Lösung aus¹⁾; mit grösseren Mengen von Wasser bekommt man eine ganz klare Lösung. Beim Aufbewahren, auch über Schwefelsäure, verlieren die Krystalle allmählich das Amin, wobei der Jodgehalt steigt.

1. 0,781 Grm. Substanz gaben 0,6755 Grm. AgJ.

2. 0,336 Grm. Substanz gaben 0,294 Grm. AgJ.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_9NH_2 \cdot HJ$	$C_4H_9NH_2$	$(C_4H_9)_2NH \cdot HJ$	
J	46,35	49,42	46,75 47,28 %.

Die Analyse der Krystalle, welche noch längere Zeit über Schwefelsäure geblieben waren, gab folgendes Resultat.

1. 0,6805 Grm. Substanz gaben 0,604 Grm. AgJ. — J = 47,97 %.

2. 0,558 Grm. Substanz gaben 0,494 Grm. AgJ. — J = 47,85 %.

Beim Destilliren der wässrigen Lösung der Krystalle mit Kalilauge bekommt man ein Destillat, welches sich in zwei Schichten trennt. Die obere kleine Schicht löst sich auch in Salzsäure. Das Destillat wurde mit Salzsäure gesättigt, und ein Theil der Flüssigkeit wieder abdestillirt; zum neuen

¹⁾ Dieses schwer lösliche Oel ist secundäres Amin, welches beim Lösen der Krystalle nach der Gleichung entsteht:

Destillat wurde Pottasche zugesetzt, wobei sich kein Oel unterschied. Die Analyse des chlorwasserstoffsäuren Salzes des durch Destillation mit Kalihydrat dargestellten Amins gab folgendes Resultat.

1. 0,322 Grm. Substanz gaben 0,3905 Grm. AgCl.

2. 0,550 Grm. Substanz gaben 0,671 Grm. AgCl.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_9NH_2 \cdot HCl$:	$(C_4H_9)_2NH \cdot HCl$:	1.	2.
Cl			
32,42	21,45	30,00	30,18 %.

Nach diesen Analysen besteht die Salzmasse aus 78,86% $C_4H_9NH_2 \cdot HCl$ und 21,14% $(C_4H_9)_2NH \cdot HCl$, was einem Gemisch von 75% $[C_4H_9NH_2 \cdot HJ, C_4H_9NH_2]$ und 25% $[(C_4H_9)_2NH \cdot HJ]$ in der ursprünglichen Substanz entspricht (solches Gemisch enthält 47,1% J).¹⁾

Ich habe auch ähnliche Versuche mit Anilin gemacht.

Nach A. W. Hofmann²⁾ bekommt man beim Stehenlassen eines Gemisches von Anilin und Isoamylbromid bei gewöhnlicher Temperatur schöne Krystalle von bromwasserstoffsäurem Anilin, wobei also eine Spaltung von Isoamylbromid sich vollzieht. Beim Erwärmen des Anilins mit einem Ueberschuss des Isoamylbromids verwandelt sich, nach A. W. Hofmann, das Anilin vollständig in bromwasserstoffsäures Isoamylanilin. In der Erwartung, bei gewöhnlicher Temperatur eine Molekularverbindung des Anilinsalzes mit Anilin zu erhalten, habe ich diese Reaction wiederholt. Aber die erhaltenen grossen Krystalle stellten in der That bromwasserstoffsäures Anilin dar. (Die Analyse gab 45,83% Br statt 45,98%; bei der Destillation mit Kalilauge wurde aus denselben reines Anilin erhalten.) Bromwasserstoffsäures Anilin löst sich leicht, besonders beim Erwärmen, in Anilin und beim Erkalten der beim Kochen gesättigten Lösung scheidet sich ein bedeutender Theil des Salzes in gut ausgebildeten Krystallen aus. Zu der in der Kälte gesättigten Lösung des

¹⁾ Es ist unwahrscheinlich, dass in diesem Gemische auch tertiäres Amin, $(C_4H_9)_3N$, vorhanden ist, da überhaupt die Bildung der Nitrilbasen bei der Einwirkung von Jodiden auf primäre Amine in Abwesenheit von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur wenig wahrscheinlich ist.

²⁾ JB. 1849, S. 401.

bromwasserstoffsäuren Anilins in Anilin wurde Aether zugesetzt, der entstandene Niederschlag mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene Substanz erwies sich aber auch als bromwasserstoffsäures Anilin. (Die Analysen der Substanz gaben 45,82% und 45,70% Br statt 45,98%.)

Um ganz genau zu beweisen, dass die Aminsalze in directer Verbindung mit Aminen treten, habe ich eine solche Verbindung unmittelbar durch Einwirkung von einem Alkylamin auf sein Salz darzustellen versucht, wozu ich Isoamylamin und sein jodwasserstoffsäures Salz benutzt habe.¹⁾ Jodwasserstoffsäures Isoamylamin löst sich sehr leicht in wasserfreiem Isoamylamin auf. Setzt man eine nicht grosse Quantität des Amins zu seinem Salze zu, so tritt eine bedeutende Erwärmung ein. 19 Grm. des Salzes brauchen ungefähr 29 Grm. Amin zum Lösen. Zu solcher Lösung wurde eine grosse Menge von Aether zugesetzt; dann bekommt man einen Niederschlag, der aus farblosen, ziemlich grossen Blättern besteht. Der krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle und ihre wässrige Lösung hatten Amingeruch.

1. 0,514 Grm. Substanz gaben 0,4155 Grm. AgJ.

2. 0,6485 Grm. Substanz gaben 05,26 Grm. AgJ.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_5H_{11}NH_2.HJ, C_5H_{11}NH_2:$	1.	2.
J	42,05	43,69	43,84 %.

Nach dem Jodgehalt besteht die analysirte Substanz aus einem Gemisch von 90% der Verbindung $C_5H_{11}NH_2.HJ$, $C_5H_{11}NH_2$ und 10% des Salzes $C_5H_{11}NH_2.HJ$ und muss 25,92% an halbgebundenem Amin enthalten. Die Bestimmung des halbgebundenen Amins durch Titriren der wässrigen Lösung der Substanz mit Salzsäure gab folgende Resultate.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_5H_{11}NH_2.HJ, C_5H_{11}NH_2:$	1.	2.
	28,80	25,03	25,48 %.

¹⁾ Dieses jodwasserstoffsäure Salz wurde durch Lösen des reinen Isoamylamins (Siedepunkt constant bei 97,5°) in verdünnter wässriger Jodwasserstoffsäure dargestellt.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass die jodwasserstoffsäuren Salze vieler primären Amine molekulare Verbindungen mit Aminen geben, welche sich leicht dissociiren, sich mit Wasser zersetzen und auf 1 Mol. des Salzes 1 Mol. des halbgebundenen Amins enthalten. Die Bildung von solchen Verbindungen bei der Einwirkung von einigen Alkyljodiden auf primäre Amine geschieht auf folgende Weise.

Die Reaction zwischen tertiärem Butyljodid und Tertiärbutylamin verläuft unter oben erwähnten Bedingungen nach folgenden Gleichungen:

Ebenso wird die Einwirkung von tertiärem Amyljodid, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CJ}$, auf Tertiärbutylamin durch die Gleichung ausgedrückt:

Bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Tertiär-aminamin geht die Reaction entsprechend den Gleichungen vor sich:

Aber in letzterem Falle, besonders wenn man einen Ueberschuss an Amin nimmt, bilden sich auch merkliche Mengen des secundären Amins nach der Gleichung:

Die Reaction zwischen Isobutyljodid und Isobutylamin geht auf dieselbe Weise vor sich, wie zwischen Tertiär-aminamin und tertiärem Butyljodid, nur mit dem Unterschiede, dass die Bildung des Salzes des secundären Amins

sich in viel grösserem Maassstabe vollzieht.

Alle die beschriebenen Verbindungen der jodwasserstoffsäuren Salze mit Aminen sind nicht in ganz reinem Zustande dargestellt, weil es beim Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure nicht möglich war, einen Verlust von Amin zu vermeiden.

Die Constitution dieser Verbindungen lässt sich nur dadurch erklären, dass man Jod als ein dreiwerthiges Element annimmt. So wird z. B. die Constitutionsformel der Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ die folgende:

Durch nähere Betrachtung dieser „Molekularverbindungen“ kann man, nach meiner Meinung, grössere Klarheit in die Erkenntniss des Unterschiedes zwischen diesen und den gewöhnlichen „Atomverbindungen“ bringen. Die Molekularverbindungen, wie überhaupt alle bestimmten Verbindungen, können nicht anders entstehen, als durch die Bindung der einzelnen Atome, aber sie unterscheiden sich von vielen gewöhnlichen Verbindungen, welche sich auch durch directe Anlagerung der ganzen Moleküle (z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, Aethylenbromid) bilden, dadurch, dass bei ihnen (d. h. den Molekularverbindungen) die in ihren Componenten ursprünglich vorhandenen Atombindungen unverändert bleiben. Von solcher Anschauung ausgehend ist es klar, dass z. B. Chlorammonium nicht als eine Molekularverbindung betrachtet werden kann, während einige Verbindungen des Ammoniaks mit Metallsalzen wahrscheinlich Molekularverbindungen sind und eine den beschriebenen Aminverbindungen analoge Constitution haben.

Ich beabsichtige, später die Molekularverbindungen der Amine mit deren Haloidsalzen einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen.

Leipzig, I. Universitätslaboratorium, im August 1892.