

Der erhaltene Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von intensiv kampherartigem Geruch, die mit hell leuchtender Flamme verbrennt. Er ist in Wasser etwas löslich, kann daraus aber durch Potasche wieder ausgesalzen werden. Sein Siedepunkt liegt bei 102 bis 103°, das spezifische Gewicht ist 0.8122 (bei 20°).

Dies sind aber genau die Eigenschaften, welche dem tertiären Alkohol der fünften Reihe, dem Amylenhydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ zukommen, dessen Siedepunkt von Wischnegradsky¹⁾ bei 102.5° angegeben wird, während er das spezifische Gewicht zu 0.812 (bei 19°) bestimmte.

Als schliesslich noch bei einem Oxydationsversuch, welcher mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt wurde, sich in dem Reactionsproduct nur Essigsäure, aber keine Spur von Trimethyllessigsäure nachweisen liess, schwand auch der letzte Zweifel in Betreff der Natur der vorliegenden Verbindung.

Wie schon vorhin erwähnt, zeigt das dem Tertiärbutylcarbinamin entsprechende Amin der sechsten Reihe der salpetrigen Säure gegenüber ein analoges Verhalten und es sollen demnächst noch eine Anzahl anderer Basen nach dieser Richtung hin untersucht werden.

345. Martin Freund und Fritz Lenze: Ueber ein Polymerisationsproduct des Trimethylacetonitrils.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmak. Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Mai von Hrn. Freund.)

Bei der Besprechung des Verfahrens, welches zur Darstellung des tertiären Butylecyanids zur Anwendung gebracht wurde, wurde bereits darauf hingewiesen²⁾, dass sich neben diesem in nicht unbeträchtlicher Menge ein anderes öliges Product bildet, das etwa 50° höher siedet als das Nitril, sonst aber gewisse Aehnlichkeit mit demselben besitzt. Butlerow³⁾, der diesen Körper schon früher in Händen gehabt und die Beobachtung gemacht hatte, dass derselbe fast ausschliesslich entsteht, sobald das Gemisch von Kaliumquecksilbercyanid und Ter-

1) Ann. Chem. Pharm. 190, 336.

2) Vergl. die vorangehende Abhandlung.

3) Ann. Chem. Pharm. 170, 154.

tiärbutyljodid gehörig gekühlt wird, glaubte, dass derselbe aus nebenbei gebildetem Isonitril $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ durch Addition von einem Molekül Wasser entstanden sei



und hielt ihn demnach für ein substituirtes Formamid.

Eine Analyse der Verbindung ist von Butlerow nicht ausgeführt worden. Wir haben die Substanz nach wiederholter Fractionirung als wasserhelle, constant bei $159-160^\circ$ siedende Flüssigkeit gewonnen, welche einen starken, nitrilartigen, jedoch nicht unangenehmen Geruch besass und mit leuchtender Flamme verbrannte.

Drei Analysen, die von dieser Substanz ausgeführt wurden, lieferten den Beweis, dass dieselbe, entgegen der Annahme Butlerow's, überhaupt keinen Sauerstoff enthält, sondern sich nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammensetzt.

I. 0.1188 g Substanz gaben 0.3165 g Kohlensäure und 0.1189 g Wasser.

II. 0.1459 g Substanz gaben 0.3896 g Kohlensäure und 0.1458 g Wasser.

III. 0.1294 g Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei 17° und 760 mm Barometerstand.

	I.	II.	III.
C	72.65	72.83	—
H	11.12	11.10	—
N	—	—	16.88

Dies sind aber annähernd die Werthe, welche sich für das Trimethylacetnitril berechnen:

C ₅	60	72.3 pCt.
H ₉	9	10.8 »
N	14	16.9 »
	83	100.00 pCt.

Es wurde daher, um die Moleculargrösse des Körpers zu ermitteln, zur Bestimmung der Dampfdichte geschritten, welche, nach der Methode von V. Meyer ausgeführt, die Zahl 156.4 ergab, während eine Verbindung von der Formel $(\text{C}_5\text{H}_9\text{N})_2$ den Werth 166 erfordert.

Hier soll zuvörderst erwähnt werden, dass ein Präparat von einer anderen Darstellung bei der Verbrennung nicht genau dieselben Zahlen ergab, wie sie früher gefunden worden waren, trotzdem man dasselbe mit der grössten Sorgfalt gereinigt hatte. Inzwischen war nämlich die Beobachtung gemacht worden, dass das Oel bei starker Abkühlung zu einem krystallinischen Körper erstarrt. Wir glaubten diese Eigenschaft zur Reinigung des Productes benutzen zu können, indem wir von der Krystallmasse das nicht erstarrte Liquidum abgossen und die wieder geschmolzene Masse der fractionirten Destillation unterwarfen. Das Oel zeigte wie früher den Siedepunkt $159^\circ-160^\circ$, dagegen stimmten die Analysenergebnisse schlecht mit den vorher erhaltenen überein.

- I. 0.1867 g Substanz gaben 0.5030 g Kohlensäure und 0.1940 g Wasser.
 II. 0.3214 g Substanz gaben 0.8665 g Kohlensäure und 0.3345 g Wasser.
 III. 0.1688 g Substanz gaben 22.2 ccm Stickstoff bei 22.5° und 756 mm Barometerstand.

	I.	II.	III.
C	73.52	73.48	—
H	11.53	11.56	—
N	—	—	14.86

Zwei Dampfdichte-Bestimmungen, nach der Hofmann'schen Methode mit diesem Präparate ausgeführt, ergaben folgende Zahlen:

- I. 0.0862 g Substanz lieferten im Xyloldampf bei 748.5 mm Barometerstand 65.55 ccm.
 II. 0.0852 g Substanz lieferten im Anilindampf bei 757 mm Barometerstand 67 ccm.

Hieraus berechnet sich das

	I.	II.
Moleculargewicht	160.34	158.2

Trotz der ungenauen Resultate, welche dieses Mal bei der Analyse erhalten wurden, sind wir dennoch der Ansicht, dass in dem untersuchten Präparat nichts anderes als ein Körper von der Formel $(C_5H_9N)_2$ vorliegt, und dass die Abweichungen der Analysenergebnisse vielleicht durch einen geringen Gehalt an einem polymeren Amylen bedingt sind. Es lässt sich nämlich aus jenen Werthen eine einfache Formel, die mit den Zahlen der Dampfdichte-Bestimmungen zusammenfällt, nicht berechnen; auch deuten die Producte, welche man bei der Spaltung jenes Körpers erhält, darauf hin, dass diesem die obige Formel zukommt.

Da die Analysen und Dampfdichte-Bestimmungen keinen Aufschluss über die Constitution der bei 159°—160° siedenden Verbindung gegeben hatten, wandten wir uns dem Studium ihrer Zersetzungsproducte zu.

Butlerow, welcher in dem Körper ein substituirtes Formamid vermuthete, war hauptsächlich zu dieser Annahme auf Grund der Spaltungsproducte gelangt, welche ihm das Oel bei der Behandlung mit Salzsäure und alkoholischer Kalilauge lieferte. Nun haben aber unsere Versuche ergeben, dass die Substanz überhaupt nicht sauerstoffhaltig ist; es müssen daher die Ergebnisse Butlerow's auch eine andere Deutung erfahren.

Hierzu war es vor allen Dingen nothwendig, die Versuche jenes Forschers zu wiederholen.

Einwirkung von Salzsäure auf die Verbindung $(C_5H_9N)_2$.

Nach den Angaben Butlerow's wurde die bei 160° siedende Substanz mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt. Als Reactionsproducte erhielten wir in Ueber-

einstimmung mit Butlerow Trimethyllessigsäure, salzsaures Butylamin und Chlorammonium, und zwar lieferten 5 g Oel ungefähr 3.5 g einer in Aether unlöslichen Krystallmasse, aus der sich 2.2 g salzsaures tertiäres Butylamin und 0.6 g Chlorammonium gewinnen liessen, während sich in dem ätherischen Auszug eine beträchtliche Menge Trimethyllessigsäure befand. Letztere machte sich durch einen widrigen, schweissartigen Geruch bemerkbar, siedete bei 160° (nach Butlerow 163°) und war bei gewöhnlicher Temperatur fest. Das aus ihr gewonnene saure Kaliumsalz krystallisirte in schön ausgebildeten, langen, weissen Nadeln; das Zinksalz fiel aus seiner kalten wässerigen Lösung beim Kochen derselben wieder aus. Beide Erscheinungen sind bereits von Butlerow beobachtet und haben daher zum Nachweis der genannten Säure gedient.

Dass das erhaltene Aminchlorhydrat salzsaures Tertiärbutylamin war, ergab sich aus der Identität desselben mit einem bei dem folgenden Versuch gewonnenen, genauer untersuchten Product.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die
Verbindung $(C_5H_9N)_2$.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die bei $159-160^{\circ}$ siedende Flüssigkeit hat Butlerow nur das Auftreten von Tertiärbutylamin constatiren können.

Wir sind bei Anstellung des Versuches folgendermaassen verfahren:

Die Substanz wurde mehrere Stunden mit alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss gekocht, das Reactionsproduct alsdann mit Wasserdampf destillirt und das Uebergehende in Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen dieser Lösung hinterblieb eine Salzmasse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Aether gereinigt wurde. Der entstandene Körper krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen, die bei 292° (Butlerow $270-280^{\circ}$) schmelzen, und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

0.2013 g Substanz gaben 0.3190 g Kohlensäure und 0.2026 g Wasser.

Ber. für $C_4H_{12}NCl$	Gefunden
C 43.83	43.22 pCt.
H 10.96	11.42 »

Das hieraus gewonnene Platindoppelsalz, $PtCl_4 \cdot 2[(CH_3)_3C NH_2 \cdot HCl]$, wurde verglüht:

Berechnet	Gefunden
Pt 35.01	35.14 pCt.

Etwas gebildete Trimethyllessigsäure musste sich in der alkalischen Lösung, aus welcher das Butylamin durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden war, vorfinden. Indess ist es uns ebenso wenig wie Butlerow gelungen, diese Säure hier nachzuweisen.

Da, wie ein besonderer Versuch gelehrt hat, Trimethyllessigsäure beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge keine Zersetzung erleidet, so kommt man zu dem Schluss, dass jene Verbindung bei der hier in Betracht kommenden Reaction überhaupt nicht gebildet worden ist.

Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung der Verbindung $(C_3H_9N)_2$.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass man in die alkoholische Lösung der Substanz Natrium im Ueberschuss eintrug, das Reactionsproduct alsdann mit Wasserdampf destillirte und das Destillat in Salzsäure auffing. Beim Eindampfen wurde eine weisse, krystallinische Masse gewonnen, die sich nur zum Theil in absolutem Alkohol löste und beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge Oeltropfen und Ammoniakgeruch lieferte. Bei genauerer Untersuchung derselben stellte es sich heraus, dass ein Gemisch zweier verschiedener Chlorhydrate vorlag, von denen sich das eine sehr leicht in absolutem Alkohol löst und auf Zusatz von Aether in schönen, weissen Täfelchen abscheidet, während das andere in absolutem Alkohol schwer löslich ist und schon beim Einengen der alkoholischen Lösung wieder auskrystallisirt.

I. Analyse des in Alkohol leicht löslichen Körpers:

0.1300 g Substanz gaben 0.2149 g Kohlensäure und 0.1309 g Wasser.

C 45.08 pCt.

H 11.18 »

Das Platindoppelsalz enthielt 35.2 pCt. Platin.

II. Analyse des in Alkohol schwer löslichen Chlorhydrats:

0.1449 g Substanz gaben 0.2648 g Kohlensäure und 0.1581 g Wasser.

C 49.84 pCt.

H 12.13 »

Das Platindoppelsalz enthielt 32.2 pCt. Platin.

Als wir später den Reductionsversuch wiederholten und so gut es mit den kleinen, uns zur Verfügung stehenden Mengen anging, eine fractionirte Krystallisation der beiden Substanzen vornahmen, gelangten wir zu fast demselben Resultat wie beim ersten Mal.

I. Analyse des in Alkohol leicht löslichen Productes:

0.0725 g Substanz gaben 0.1195 g Kohlensäure und 0.0736 g Wasser.

C 44.95 pCt.

H 11.29 »

II. Analyse des in Alkohol schwer löslichen Productes:

0.0653 g Substanz gaben 0.1182 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.

C 49.37 pCt.

H 11.5 »

Aus diesen Zahlen lässt sich kein Schluss auf die Zusammensetzung der untersuchten Substanzen ziehen.

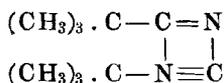
Es scheint allerdings, als ob in der ersten Verbindung das Chlorhydrat eines Amylamins ($C = 43.8$, $H = 10.96$, $Pt = 35.07$ pCt.) in der zweiten ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{15}N.HCl$ ($C = 52.4$, $H = 11.6$, $Pt = 31.8$ pCt.) vorliegt, deren Trennung nicht vollständig gelungen ist.

Constitution der Verbindung, $(C_5H_9N)_2$.

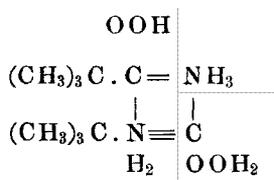
Ueber die Constitution des bei $159-160^\circ$ siedenden Productes lassen sich vorläufig nur Vermuthungen äussern, und es wird weiterer Versuche bedürfen, um diese Frage zu klären.

Der Annahme, dass die Verbindung $(C_5H_9N)_2$ ein dimoleculares Trimethylacetonitril sei, steht die Thatsache entgegen, dass sowohl bei der Behandlung mit Salzsäure wie beim Erhitzen mit Kalilauge Butylamin, $(CH_3)_3.C.NH_2$, gebildet wird.

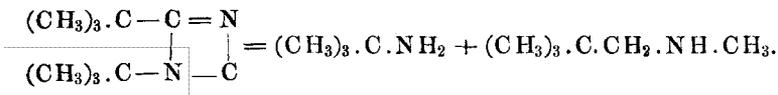
Man könnte indess in der Substanz eine Verbindung vermuthen, die durch Zusammenlagerung von 1 Mol. Nitril und 1 Mol. Isonitril etwa in folgender Weise entstanden sei:



Eine derartige Formel würde den Zerfall der Verbindung in Trimethyllessigsäure, tertiäres Butylamin und Chlorammonium leicht verständlich erscheinen lassen.



Auch würde man bei einer solchen Auffassung die durch den Reductionsversuch angedeutete Bildung zweier Amine $C_4H_{11}N$ und $C_6H_{15}N$ erklären können.



Jedoch bleibt es bei dieser Constitution unverständlich, warum — wie das Experiment gelehrt hat — beim Verseifen mit alkoholischem Kali keine Trimethyllessigsäure, sondern nur Tertiärbutylamin entsteht.

Dieser Umstand könnte Veranlassung geben, die Verbindung als ein polymeres Diisonitril anzusprechen. — Die Bildung von Trimethyl-essigsäure beim Erhitzen mit Salzsäure wäre dann auf Rechnung einer partiellen Umlagerung in Nitril zu setzen.

Die Versuche sollen bei Gelegenheit wieder aufgenommen werden, um diese Frage weiter aufzuklären.

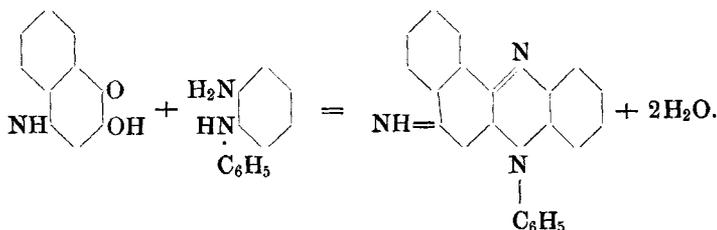
346. F. Kehrmann und J. Messinger: Ueber Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Saffraninen.

II. Abhandlung: »Zur Konstitution der Eurhodine und Eurhodole«.

[Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. Juni.)

In unserer ersten Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, dass Oxyparachinone und Oxyparachinonimide mit Phenyl-*o*-phenylendiamin unter Bildung von Indulinderivaten reagiren. So entsteht aus Oxynaphtochinonimid und der genannten Base das Rosindulin nach folgender Gleichung:



Bei der Einwirkung von alkylirten Orthodiaminen auf Oxynaphtochinon findet keine Verschiebung des Hydroxylwasserstoffs statt; eine solche muss dagegen zur Erklärung der ganz analogen Bildungsweise der Eurhodole aus Oxynaphtochinon und nicht alkylirten *o*-Diaminen dann angenommen werden, wenn man diese Eurhodole als Oxyazine betrachtet (Formel I), während diese Annahme für die bereits früher von dem Einen von uns in Erwägung gezogene Auf-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 584.