

Noch erwähne ich, dass ich bei Darstellung des Caprylalkohols und der Fettsäure den nöthigen Alkaliüberschuss ohne Verlust entferne, indem ich die Eigenschaft des fettsauren Kalis und Natrons benutze, sich wie Kochsalz von den Alkaliseifen abzuscheiden. Diese Eigenschaft der Fettsäure, sowie ihre Löslichkeit und die ihres Baryt- und Kalksalzes zeigt, dass sie nicht zur Classe der fetten Säuren gehört.

LV.

Ueber Acetylamın und seine Derivate.

Von

J. Natanson.

(Aus dessen Inaugural-Dissertation, Dorpat 1855, ausgezogen.)

Bei seinen früheren Versuchen über das Acetylammونیumoxyd (s. dies. Journ. LXIV, 164) war der Verf. zu dem Resultat gelangt, dass diese Base sich nicht wie die der vierten Hofmann'schen Reihe in Acetylamın und Wasser spalten lasse. Neuere Versuche aber lehrten, dass diese Annahme irrig war. Auf folgende Art wird das Acetylamın gewonnen.

Man destillirt die alkoholische Lösung des Acetylammونیumoxyds, welches man durch Baryt aus der vom Salmiak abgegossenen Mutterlauge ausgeschieden hat, in einer Retorte, bis aller Alkohol und Spuren von Wasser übergegangen sind, und steigert dann die Temperatur allmählich bis höchstens 220°. Bei 150° entweichen Wasserdämpfe, die alkalisch reagiren und schwach ammoniakalisch riechen. Bei 220° gehen gelbe ölähnliche Tropfen von fast reinem Acetylamın über. Bei 220° gehen gelbe ölähnliche Tropfen von fast reinem Acetylamın über. Bei 250° bilden sich andere Zersetzungsprodukte und man darf daher die Temperatur von 220° nicht übersteigen. Ein geringer kohligter Rückstand bleibt indess jedesmal in der Retorte.

Das Produkt der Destillation, bei 210—220° einer Rectification unterworfen, liefert reines Acetylammin mit folgenden Eigenschaften: eine hellgelbe Flüssigkeit von ammoniakähnlichem eigenthümlichen Geruch, die Dämpfe der siedenden Substanz riechen wie reines Anilin; bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, heiss dünnflüssig. Spec. Gew. 0,975 bei + 15° C. Siedepunkt 218° C. Bei — 25° noch nicht starr. Der Dampf brennt mit weissblauer Flamme. Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, mit Aether nicht. Auf trocknes Lakmuspapier ohne Wirkung, feuchtes mit der Zeit bläuend. Schmeckt ätzend und macht die Haut schlüpfrig. Durch Wasser wird es allmählich in Acetylammونیumoxyd verwandelt, dasselbe geschieht sogleich in wässrigen Säuren, mit denen die früher (s. a. a. O.) erwähnten Salze sich bilden. An einem mit Salzsäure befeuchteten Stab, der über Acetylammin gehalten wird, bilden sich weisse Nebel. Baryt- und Kalksalze werden durch Acetylammin nicht, Magnesia-, Thonerde-, Zink-, Blei und Silbersalze weiss gefällt, die Niederschläge der ersten beiden sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, die der Zink- und Silbersalze leicht löslich, letzteres wird beim Erwärmen reducirt. Sublimatlösung giebt einen weissen im Ueberschuss löslichen Niederschlag, Nickelsalz einen blauen, im Sieden roth werdenden, Eisenoxydsalz einen braunen unlöslichen und Kupferoxydsalze einen hellblauen, zum Theil unlöslichen und in der Siedhitze unveränderlichen. Weinsaures Kali-Kupferoxyd wird durch Kochen mit Acetylammin nicht reducirt. Durch Weinsäure, Gerbsäure und Schwefelcyankalium wird wässrige Acetylamminlösung nicht gefällt.

Die Analyse gab folgende Zahlen für die Zusammensetzung in 100 Th.:

	Gefunden.	Berechnet.
C	55,97	55,81
H	11,31	11,63
N	32,26	32,56
Formel	C_4H_5N oder	$\left. \begin{array}{l} C_4H_3 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$

Die Salze des Acetylammoniumoxyds entwickeln mit Lösungen von Chlorkalk oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure ebenso reichlich Aldehyd, wie bei Zusatz von salpetrigsaurem Silberoxyd.

Das Doppelsalz mit Platinchlorid, $C_4H_5NHCl + PtCl_2$, ist orangegelb in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich; aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich krystallinisch aus.

Die Dampfdichte des Acetylamins wurde zu 1,522 gefunden, berechnet man nach der oben aufgestellten Formel (zu 4 Vol.) die Dampfdichte, so ergibt sich 1,505. Dieselbe wurde in folgendem Apparat ermittelt: 0,08 Grm. Substanz wurden in einem kalibrierten Glaszylinder von 4 Centim. Durchmesser und 0,5 Meter Höhe über Quecksilber bis 221° erhitzt und die Höhe der Quecksilbersäule beobachtet. Der Glaszylinder war enge mit einem Blechzylinder umgeben, dieser in 4 Centim. Abstand von einem zweiten 3 Decimeter langen oben geschlossenen und mit zwei Thermometern versehenen Blechzylinder und dieser endlich von einem dritten durchlöchernten, der die Kohlenpfanne bildet. Alle drei Blechzylinder haben in derselben Richtung Einschnitte, die durch Glasplatten geschlossen sind.

Die Beobachtung wurde bei lange Zeit constant gehaltener Temperatur und unveränderlichem Quecksilberniveau angestellt, die Correction für die Tension der Quecksilberdämpfe und die Ausdehnung der Quecksilbersäule wurde in demselben Apparat durch directe Versuche ermittelt, ebenso die Ausdehnung des Glases. Diese Methode ist nach des Verf. Angabe leicht ausführbar und man wird dabei durchaus nicht von Quecksilberdämpfen belästigt; bei 300° Temperatur im Cylinder war das Quecksilber in der Wanne nur 40 und einige Grade warm.

Wenn Acetylammin mit Jodäthyl erwärmt wird, so bildet sich eine blaue halb feste durchsichtige Masse, aus welcher Kalilösung ein in Alkohol und Aether lösliches braunes Oel abscheidet. Dieses zieht Kohlensäure aus der Luft an und verbindet sich mit Säuren, liefert aber kein krystallisirbares Salz. Aus der salzsauren Lösung fällt

Platinchlorid ein ziegelrothes Pulver. Augenscheinlich ist das Oel zufolge seiner Darstellung Aethylacetylamin.

Durch Erhitzen von Chlorelayl mit Anilin bis 200° in zugeschmolzenen Röhren entsteht eine blutrothe Mischung, die sich zum grossen Theil in Wasser löst. Die Lösung enthält chlorwasserstoffsaurer Salze von Anilin und Acetylanilin, die sich durch Ammoniak trennen lassen, indem durch dieses das Acetylanilinsalz nicht zersetzt wird. Verdampft man die gelbe ammoniakalische Lösung und zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so erhält man beim Verdunsten des Alkohols ein rothgelbes Salz, welches sich leicht in Wasser löst und mit Baryt einen gelbbraunlichen Niederschlag, das *Acetylanilin*, liefert. Diese Base ist hellbraun, geschmack- und geruchlos, leicht in Alkohol, nicht in Aether und Wasser löslich, reagirt nicht alkalisch und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Sie wird leicht durch Alkalien und Barytwasser zersetzt, reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung einen Metallspiegel, entwickelt mit $\text{Ag}\overset{\text{N}}{\text{N}}$ reichlich Aldehyd und löst sich in Säuren mit gelbrother Farbe, ohne krystallisirte Salze zu liefern. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid braungelbe Flocken, die in heissem Wasser

ziemlich leicht löslich sind und aus $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4 \text{H}_3 \\ \text{C}_{12} \text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{NHCl} + \text{PtCl}_2$

bestehen; der Versuch gab 30,09 und 29,66 p. C. Platin, die Rechnung verlangt 30,36 p. C.

Wenn zu Acetylamin oder zu alkoholischer Lösung von Acetylammونیumoxyd Buttersäureäther gesetzt und erwärmt wird, so erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Brei, welcher nichts anderes als ein *Acetylamid der Buttersäure* sein kann, da Buttersäure weder mit Acetylamin noch mit Acetylammونیumoxyd eine krystallisirte Verbindung liefert und bei jener Zersetzung Alkohol frei wird.

Die Folgerungen, welche der Verf. aus seinen Versuchen zieht, sind von ihm theils schon früher (a. a. O. p. 166) ausgesprochen und bedürfen der Rectification in Bezug auf die Entstehung des Acetylamins, theils bestehen sie in theoretischen Auslassungen über die Constitution

der gepaarten Verbindungen. Dieser letzteren Entstehung sucht der Verf. in dem Zusammentreten verschiedener Körper unter Austritt von Wasser und reiht sie daher der Classe der Substitutionsverbindungen an. So gehöre z. B. die Hippursäure nach Gerhardt's Bezeichnungsart dem Typus Wasser an und sei ein Doppelatom Wasser, in welchem 1 Aeq. H durch 1 At. Benzoësäure — 1 At. O, das andere Aeq. H durch 1 At. Glykokoll — 1 At. O ersetzt seien: $\begin{matrix} C_{14}H_5N_2 \\ C_4H_4NO_2 \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} O + H$. Analog beständen die gepaarten Ammoniakverbindungen aus substituirtten Ammoniumoxyden, deren Wasserstoff theilweise oder ganz durch sauerstoffhaltige Substanzen vertreten sei.

Die Annahme, dass alle wirklichen organischen Basen zum Typus Ammoniumoxyd gehören, glaubt der Verf. auch durch die Thatsache unterstützt, dass nur stickstoffhaltige organische Substanzen basische Eigenschaften besitzen. (Der Verf. betrachtet als Merkmal einer Base alkalische Reaction und directe Verbindung mit Säuren.)

In den Alkaloiden, die mehr als 1 At. Stickstoff enthalten, vermuthet der Verf. Substitutionen durch Nitro-, Cyan- oder andere stickstoffhaltige Verbindungen.

In Bezug auf die Arbeiten behufs Darstellung solcher substituirtten Verbindungen, wie die in Rede stehenden, theilt der Verf. noch eine Erfahrung mit. Wenn in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur erhitzt werden soll, so ist man meistentheils gegen Explosionen geschützt, wenn die Substanz in der Röhre gekocht und erst zugeschmolzen wird, sobald die Röhre nur mit dem Dampf der Substanz angefüllt ist. Der Verf. hat sehr oft bei 200° erhitzt und nie Explosion erfahren. Um indess jedem Zufall vorzubeugen, ist es zweckmässig, in ein cylindrisches Oelbad durch den Deckel desselben hohe mit Oel gefüllte unten geschlossene Kupferröhren einzulassen und in letztere die in Korke eingefassten Glasröhren einzusenken, so dass die Korke die Kupferröhren überfassen und nur lose auf deren Rändern aufsitzen. Bei eintretender Explosion wird dann die Röhre in die Höhe

geschleudert, ohne dass das Oelbad umstürzt oder Glasstücke herumfliegen. Die zugeschmolzene Spitze der Glasröhre möge man nicht dick abrunden, damit eine wenig Widerstand leistende Stelle vorhanden ist.

LVI.

Ueber einige der Basen des Steinkohlenöls und das Chrysen.

Die nachstehenden Mittheilungen von Grev. Williams (Chem. Gaz. 1855. Novbr. No. 313. p. 401) enthalten den Nachweis für die Anwesenheit des Pyridins, Lutidins und Collidins im Steinkohlentheer.

Schon bei Gelegenheit seiner frühern Untersuchungen (s. dies. Journ. LXIV, 53) hatte der Verf. des Vergleichs halber aus einer Gallone rohem Steinkohlenöl etwas einer Base erhalten, deren Platindoppelsalz mit dem des Pyridins übereinstimmende Zusammensetzung hatte. Nun wurde eine grössere Menge des Rohmaterials mit Schwefelsäure behandelt und auf die bekannte Weise eine Quantität Basen erhalten, die man durch fractionirte Destillation trennte und dann in Platindoppelsalze verwandelte, nachdem zuvor durch Salpetersäure das Anilin zerstört war.

Ein Theil des mehrmals rectificirten Produkts hatte einen ziemlich constanten Siedepunkt zwischen 115—116° C. und dieser gilt für den des Pyridins. Das Platindoppelsalz schied sich in schönen goldfarbigen Prismen aus und lieferte die Zusammensetzung $C_{10}H_5NHCl + PtCl_2$, in 100 Th.:

	Berechnet.				
C	21,05				21,03
H	2,28				2,10
Pt	34,32	34,43	34,57	34,25	34,60

Das Platinsalz; längere Zeit in Wasser gekocht, verwandelt sich, wie Anderson angiebt, in ein unlösliches schwefelgelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_3Pt$