5) Ueber die Einwirkung des salpetrigsauren Kali's auf salzsaures Triäthylamin und über die Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin;

von *Demselben*.

Die Beobachtung, welche ich in vorstehendem Aufsatz niedergelegt habe, dafs die Triglycolamidsäure durch salpetrige Säure gar nicht angegriffen wird, erregte in mir Zweifel, ob die Angabe von Geuther*), dafs Triäthylamin durch salpetrige Säure in Nitrosodiäthylin übergehe, richtig sei. Ich vermuthete, bei den unter Leitung Geuther's von Dr. W. Schultze ausgeführten Versuchen sei ein diäthylaminhaltiges Triäthylamin angewendet worden, und ersterem allein sei die Bildung des beobachteten Nitrosodiäthylins zuzuschreiben.

In dieser Vermuthung bestärkte mich der Umstand, dafs das zu diesen Versuchen verwendete Triäthylamin nur durch fractionirte Destillation gereinigt worden war, wodurch bekanntlich diese Substanz durchaus nicht in reinem Zustande gewonnen werden kann.

Um die Angabe von Geuther zu prüfen, destillirte ich eine concentrirte Lösung eines Gemisches von mit etwas Salpetersäure neutral gemachtem salpetrigsaurem Kali und von salzsaurem Triäthylamin, von dem ich wufste, dafs es noch eine kleine Menge Diäthylamin enthielt. Beim Erhitzen der Mischung in einem Kolben bildeten sich über der Flüssigkeit dicke weifse Nebel, während diese selbst sich trübte. Als die Flüssigkeit kochte, verdichteten sich Oeltröpfchen an den Wänden des Kolbens. Durch anhaltendes Kochen konnten

) Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 4 (1864); Archiv d. Pharm. [2] CXXIII, 200.

die Oeltropfen mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergetrieben werden. Sie sammelten sich auf dem wässerigen Destillat an und konnten mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium entwässert und durch Verdunsten des Aethers im Vacuum gewonnen werden. Diese Flüssigkeit hatte alle Eigenschaften des Nitrosodiäthylins. Die Menge derselben war aber nur sehr gering. Allerdings habe ich die kleine Menge, welche im Wasser aufgelöst war, unberücksichtigt gelassen. Dessen ungeachtet liefs der Versuch schon mit Sicherheit schliessen, dafs nicht die ganze Menge der angewendeten Basis in Nitrosodiäthylin verwandelt worden sein konnte.

Um diefs bestimmt nachzuweisen, destillirte ich den Rückstand in der Retorte mit überschüssigem Natronhydrat und fing das Destillat in Salzsäure auf. Beim Verdunsten der entstandenen salzsauren Lösung blieb eine bedeutende Menge eines Salzes zurück, welches alle Eigenschaften des salzsauren Triäthylamins besafs. Mangel an salpetrigsaurem Kali konnte davon nicht die Ursache sein, dafs dieser Theil der Basis der Zersetzung entgangen war, denn in der von der Destillation rückständigen Mischung war noch eine bedeutende Menge dieses Salzes vorhanden.

Um mich nun zu überzeugen, dafs das salzsaure Triäthylamin im reinen Zustande, also namentlich frei von Diäthylaminsalz, durch salpetrigsaures Kali nicht zersetzt wird, destillirte ich dieses so gewonnene Salz noch einmal mit salpetrigsaurer Kalilösung, konnte aber nichts von den oben beschriebenen Erscheinungen bemerken. Das erhaltene Destillat hinterläfst mit Salzsäure eingedampft nur eine sehr geringe Menge Substanz, welche mit Natronlauge destillirt allerdings ein alkalisch reagirendes Destillat lieferte, das aber schon durch einen einzigen Tropfen Salzsäure übersättigt werden konnte. Mit Platinchlorid lieferte sie kleine Krystalle,

die von denen des Triäthylammoniumplatinchlorids nicht zu unterscheiden waren.

Als dagegen der das salpetrigsaure Kali enthaltende Rückstand in dem Destillirkolben mit Natronhydrat gekocht wurde, entwickelten sich reichlich ammoniakalisch riechende Dämpfe, die in Salzsäure aufgefangen und in Platindoppelsalz verwandelt wurden. Dieses Doppelsalz bildete orangerothe Krystalle, war ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich, dagegen unlöslich in einem Gemisch von Aether und Alkohol. Es besaß alle Eigenschaften des Triäthylammoniumplatinchlorids und eine Bestimmung des Platingehaltes desselben lieferte den Beweis, daß die in der Lösung des salpetrigsauren Kali's unzersetzt gebliebene Basis frei war von Aethylamin und Diäthylamin. Zu dieser Bestimmung diente nämlich das aus den letzten Mutterlaugen angeschossene Salz, welches, falls noch kleine Mengen dieser beiden Basen vorhanden gewesen wären, am meisten davon hätte enthalten müssen. Dann aber hätte der Platingehalt merklich höher ausfallen müssen, als die Rechnung für das Triäthylammoniumplatinchlorid erfordert. Der Versuch aber lieferte vielmehr einen um fast 0,2 pC. zu geringen Platingehalt.

0,380 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes hinterließen
0,1218 Grm. oder 32,05 pC. Platin. Die Rechnung verlangt
32,21 pC.

Hieraus folgt also, daß die durch salpetrigsaures Kali nicht zersetzbare Basis reines Triäthylamin war.

Die angegebenen Thatsachen führen zu einer sehr bequemen Methode der Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin. Mischt man nämlich die salzsaure Verbindung des Gemisches dieser beiden Basen mit einer concentrirten neutralen Lösung von salpetrigsaurem Kali, so erhält man im Destillat Nitrosodiäthylin mit einer Spur Triäthylamin. Stellt

man daraus nach der von Geuther*) angegebenen Methode das reine Nitrosodiäthylin dar, löst man dasselbe in concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung ein und destillirt mit Natronlauge, so bekommt man reines Diäthylamin.

Aus dem Rückstand im Destillirgefäfs erhält man das Triäthylamin durch Destillation mit Natronlauge ebenfalls rein.

Die Gegenwart von Aethylamin ist auf die Reinheit der Präparate ohne Einfluss, weil diese Substanz durch salpetrig-saures Kali in Salpetrigsäureäther übergeht.

Natürlich kann diese Methode auch zur Untersuchung der Reinheit des Diäthylamins sowohl als des Triäthylamins dienen.

Halle, 19. Februar 1866.

6) Notiz über die Einwirkung des Silberoxyds auf Dioxymethylen;

von Demselben.

Nach Butlerow's**) Erfahrungen wird Silberoxyd durch das von ihm entdeckte Dioxymethylen reducirt. Was sich dabei aus letzterem bildet, ist nicht bekannt. Der Umstand, dass diese Substanz auch aus der Glycolsäure entsteht, wie ich***) nachgewiesen habe, führte mich zu der Meinung, sie möchte als der Aldehyd der einbasischen Glycolsäure anzusehen sein.

) Diese Annalen CXXVIII, 153.

**) Dasselbst CXI, 249*.

***) Dasselbst CXXXVIII, 40*.