

wasserstoff scheint in sauren Flüssigkeiten nicht einzuwirken, in alkalischen Flüssigkeiten dagegen verändert er die schwarze Farbe des Niederschlags in Gelbbraun.

Mit diesen Versuchen beschäftigt, erhielt ich leider etwas verspätet Kenntniss von den Versuchen der HH. Coquillion¹⁾ und Goppelsröder²⁾, welche übereinstimmend angeben, Anilinschwarz bei der Electrolyse der Anilinsalze erhalten zu haben. Dies veranlasst mich, schon jetzt auch meine Versuche mitzuthellen. Ich beabsichtige, dieselben fortzusetzen und werde zunächst meine Bemühungen darauf zu richten haben, das Anilinschwarz im Zustande der Reinheit zu erhalten, um dann durch Analyse und die Darstellung von Derivaten die Feststellung seiner Formel und chemischen Natur zu erstreben. Ob das von mir erhaltene Anilinschwarz mit dem electrolytischen Schwarz der HH. Coquillion und Goppelsröder identisch ist, darüber werden gleichfalls weitere Untersuchungen zu entscheiden haben.

40. J. Tscherniak: Ueber die Einwirkung des Chlorkalks auf die Amine.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. Januar.)

In der Absicht, die Constitution des Dichloräthylamins, dessen Bereitung nach Wurtz Schwierigkeiten bietet, studiren zu können, habe ich schon lange eine bequeme Methode zur Darstellung dieses interessanten Körpers gesucht. Diese Methode bot sich mir endlich in der Einwirkung des Chlorkalks auf das salzsaure Aethylamin, aber erst nachdem die Schwierigkeiten überwunden wurden, die sich bei der Untersuchung des Rohprodukts zeigten. Es mögen daher im Folgenden einige Beobachtungen mitgetheilt werden, die über die Natur und die Zersetzung der Rohprodukte verschiedener Darstellungen gemacht wurden. Sie sind weit davon entfernt erschöpfender Natur zu sein, aber es ergibt sich schon aus ihnen der Weg, den man zur Darstellung des Dichloräthylamins einschlagen musste.

Einwirkung des Chlorkalks auf salzsaures Aethylamin.

Die Produkte der Einwirkung des Chlorkalks auf das salzsaure Aethylamin variiren je nach der Menge des angewandten Chlorkalks³⁾. Ist dieselbe zur Umwandlung in Dichloräthylamin nicht hinreichend,

¹⁾ Compt. rend. 81, 408.

²⁾ Compt. rend. 81, 944.

³⁾ Zahlreiche Analysen zeigten, dass der Chlorgehalt mit der relativen Menge des Chlorkalks regelmässig steigt.

(4—5 Theile Chlorkalk auf 1 Theil Chlorhydrat), so erhält man ein Oel von sehr unbeständigem Charakter, dessen Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur anfängt. Lässt man das gewaschene und getrocknete Produkt einige Tage stehen, so durchsetzt es sich vollkommen mit einer schönen Krystallisation des Salzgemenges einer oder mehrerer organischer Basen. Die Zersetzung lässt sich bei der Annahme, das Oel enthalte unterchlorigsaures Aethylamin, durch das bekannte Verhalten der Hypochlorite erklären, die in der Kälte allmählig unter Bildung von Chlorat und Chlormetall zerfallen. Das unterchlorigsaure Aethylamin müsste dabei, wie folgende Gleichung zeigt, ein Gemenge von salzsaurem und chloresaurem Aethylamin geben:



Aber diese Erklärung ist nur theilweise zulässig, denn der Chlorgehalt der bei 120° getrockneten Krystalle ist ein viel bedeutenderer, als sich nach der oben gegebenen Formel berechnet, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

0.2227 Gr. Substanz gaben 0.3703 AgCl

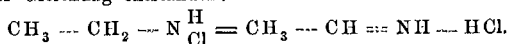
$\text{NH}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \text{ClOH}$ Ber. 36.41 pCt. Cl Gef. 41.11 pCt. Cl.

Es muss daher eine sehr bedeutende Quantität eines ausserhalb dieser Reaction entstandenen Chlorhydrats beigemischt sein¹⁾.

Erwärmt man das Rohprodukt am Rückflusskühler, so ist die Zersetzung sehr rasch und energisch und kann selbst explosionsartige Heftigkeit erreichen, wenn man nicht Sorge trägt, von Zeit zu Zeit den Kolben in kaltes Wasser zu tauchen.

Als die Zersetzung durch Abkühlung unterbrochen wurde, hatte sich das Produkt in zwei Schichten gespalten, von denen die obere allmählig erstarrte. Sie wurde durch Behandlung mit Wasser von der untern Oelschicht getrennt und die Lösung im Wasserbade zu Trockne abgedampft. Die schön krystallisirende Masse wurde bei 120° getrocknet und das Chlor darin bestimmt.

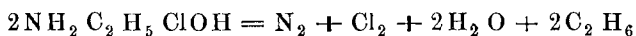
¹⁾ Ob dieses Chlorhydrat nur Aethylamin enthält oder auch eine andere Base kann ich bis jetzt noch nicht bestimmt entscheiden. Bei der Destillation des Salzes mit CaO und Condensation der entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung, geht ein Produkt über, das, nach vollständiger Entwässerung, bei der Rectification bei 18° zu sieden anfängt (Siedepunkt des Aethylamins), das Thermometer steigt aber rasch auf 25° und der grösste Theil der Base geht von $25—35^\circ$ über. Es ist daher möglich, dass hier ein Zersetzungsprodukt des Monochloräthylamins vorliegt, nach folgender Gleichung entstanden:



Ich habe das Chlorhydrat sowie das Chloroplatinat mehrmals analysirt und Zahlen gefunden, die sehr gut mit dieser Hypothese stimmen, da aber die Zusammensetzungsdifferenz zwischen den Derivaten der vermutheten Base und denen des Aethylamins nicht sehr bedeutend ist, so kann ich noch nichts Bestimmtes behaupten, bevor es mir nicht gelungen ist, das Monochloräthylamin zu isoliren und seine Zersetzung für sich zu studiren.

0.3010 Substanz gaben 0.4528 AgCl, entsprechend 37.20 pCt. Cl, was dem berechneten Chlorgehalt eines Gemenges von Chlorhydrat und Chlorat schon näher kommt.

Ich hoffte Anfangs dieses Verhalten des Rohprodukts zur Reindarstellung des Dichloräthylamins benutzen zu können, da letzteres an und für sich unzersetzt destillirbar ist, aber ich konnte mich bald überzeugen, dass unter diesen Umständen auch das Dichloräthylamin in die Zersetzung mitgerissen wird, da, ausser der gewöhnlichen, oben besprochenen Zersetzung der Hypochlorite, hier durch die höhere Temperatur begünstigt, eine complicirtere Reaction eintritt, die übrigens auch für andere Hypochlorite beobachtet wurde, die durch folgendes Schema veranschaulicht werden kann:



Das freigewordene Chlor wirkt dann zerstörend auf das Dichloräthylamin.

Wird das Rohprodukt rasch destillirt, so geht es zum grössten Theil zwischen 75 und 95° über, indem sich in allen Fractionen Krystalle abscheiden.

Die niedriger siedenden Fractionen scheinen Gemenge in wechselnden Verhältnissen von Chloroform¹⁾ und Dichloräthylamin zu sein, wie folgende Analysen zeigen.

0.3630 Grm. Substanz von der Fraction 65—72° gaben 1.0150 AgCl, entsprechend 69.30 pCt. Cl, was auf ein Gemenge von 55.95 pCt. CHCl_3 und 44.05 Dichloräthylamin schiessen lässt.

0.2944 Substanz von der Fraction 72—78° gaben 0.7956 AgCl, entsprechend 66.81 pCt. Cl, was auf ein Gemenge von 31.71 Chloroform und 68.29 Dichloräthylamin hinweist.

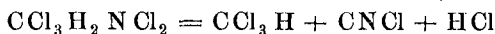
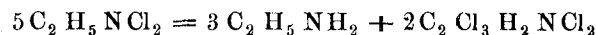
Um mich zu überzeugen, dass die analysirten Fractionen wirklich Gemenge sind von Dichloräthylamin und Chloroform, und dass in ihnen nicht etwa Monochloräthylamin dem Chloroform beigemischt sei, wurde ein sehr einfacher Weg eingeschlagen, der aber doch entscheidende Resultate gegeben hat. Es wurde das spec. Gewicht der beiden Flüssigkeiten bei 15° bestimmt, wobei die Zahlen 1.3532 und 1.2889 gefunden.

Da nun das spec. Gewicht des Chloroforms bekannt ist, so lässt sich aus den gefundenen Zahlen das spec. Gewicht des Dichloräthylamins berechnen. Es werden die Zahlen 1.214 und 1.216 erhalten, während 1.230 bei 15° beobachtet wurde. Wie man sieht ist die Uebereinstimmung eine fast vollkommene. Nimmt man dagegen an, die Flüssigkeiten seien Gemenge von Monochloräthylamin und Chloroform, so erhält man für das spec. Gewicht des ersteren Zahlen, die

¹⁾ Das Chloroform konnte mit grosser Schärfe durch die vortreffliche Hofmann'sche Carbylaminreaction nachgewiesen werden.

unter sich nicht übereinstimmen (1.25 und 1.312) und auch sehr unwahrscheinlich sind, weil das Monochloräthylamin dann ein grösseres spec. Gewicht hätte als das Dichloräthylamin.

Die Entstehung des Chloroform lässt sich sehr leicht durch folgende Reactionen erklären:



Ich habe das Chloreycan zwar nicht direkt nachgewiesen, aber ich beobachtete immer, beim Uebergang der niedriger siedenden Fractionen, die Entwicklung eines Gases, das ganz den stehenden Geruch des Chloreycans zeigte, während im Kölbchen ein krystallinischer Rückstand von salzsaurem Aethylamin hinterblieb.

Den mitgetheilten Beobachtungen zufolge muss also das Rohprodukt der Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures Aethylamin als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Aethylamin und Dichloräthylamin betrachtet werden, dem etwas Chloroform beigemischt ist. Ob es noch andere Produkte enthält, deren Gegenwart sehr wahrscheinlich ist, wie niedriger und höher gechlorte Aethylamine, muss vorläufig noch dahingestellt werden.

Darstellung von Dichloräthylamin.

100 Gr. $\text{NH}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \text{HCl}$ werden in Portionen von je 25 Gr. mit 250 Gr. Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt ist, in einem Kolben von 2—3 Liter Inhalt vermischt, wobei bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet. Der Kolben wird mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und aus demselben so lange destillirt als noch Oeltropfen übergehen¹⁾. Das Produkt der 4 ersten Destillationen wird von neuem mit 250 Gr. Chlorkalk destillirt. Das Destillat, dessen Menge der des angewandten Aethylaminsalzes ziemlich gleich kommt, wird mit $\text{H}_2 \text{O}$ gewaschen und mit seinem gleichen Volumen 50 pCt. $\text{H}_2 \text{SO}_4$ während einiger Zeit geschüttelt. Die klare Oelschicht wird von der trüb gewordenen Schwefelsäure abgehoben, mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen, dann mit reinem Wasser, über CaCl_2 getrocknet und fractionnirt²⁾. Schon bei der ersten Destillation geht ein grosser Theil von 86—90° über, durch wiederholte Destillation lässt sich daraus ein sehr bedeutendes Quantum einer bei 88—89° siedenden Flüssigkeit isoliren, die sich bei der Analyse als vollkommen reines Dichloräthylamin erweist.

¹⁾ Enthält das salzsaure Aethylamin viel Salmiak, so wird die Operation wegen des starken Schäumens der Masse sehr lästig. Es muss dann der Kolben oft geschüttelt werden, um ein Uebersteigen der Masse zu verhindern.

²⁾ Scheiden sich bei der Destillation Krystalle aus, so thut man zweckmässig, die verschiedenen Destillate einige Tage stehen zu lassen, dann die Krystalle zu trennen und mit der Fractionnirung fortzufahren.

Auf diese Weise lässt sich chemisch reines Dichloräthylamin (schon die bei 86—90° siedende Fraction kann als solches betrachtet werden) mit der grössten Leichtigkeit pfundweise bereiten. Ich habe die Produkte verschiedener Darstellungen mehreren Analysen unterworfen und theile die Resultate einiger derselben mit:

0.2631 Substanz gaben 0.2021 CO₂ und 0.0975 H₂ O

0.3892 Substanz gaben 0.9771 AgCl

0.3524 Substanz gaben 0.8910 AgCl.

Berechnet.			Gefunden.		
C ₂	24	21.05	20.95	—	—
H ₅	5	4.38	4.15	—	—
Cl ₂	71	62.28	—	62.06	62.21
N	14	12.28	—	—	—
114					

Ich habe der vortrefflichen Beschreibung, die uns Wurtz¹⁾ von Dichloräthylamin gegeben hat, nur wenig beizufügen.

Das Dichloräthylamin stellt ein klares, goldgelbes Oel dar von starkem Lichtbrechungsvermögen und höchst stechendem Gernch, der zugleich an Chlorpicrin und unterchlorige Säure erinnert. Die gelbe Farbe ist ihm eigenthümlich und kann nicht durch Schütteln mit Quecksilber oder durch Behandlung mit Alkalien entzogen werden. Es siedet constant bei 88—89° unter 762^{mm} Druck. Das specifische Gewicht ist 1.2300 bei 15° und 1.2397 bei 5°, mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen. Bei —30° erfährt es bedeutende Contraction, ohne indessen zu erstarren.

Vollkommen reines Dichloräthylamin lässt sich beliebig lange ohne alle Zersetzung aufbewahren. Die von Wurtz bemerkte Abscheidung von Krystallen konnte ich nur an unreinem Produkt beobachten.

Constitution des Dichloräthylamins.

Seitdem Wurtz in seiner klassischen Arbeit über die zusammengesetzten Ammoniake die Produkte der Einwirkung der Halogene auf Methyl und Aethylamin kennen gelehrt hat, hat sich noch keine Ansicht über die Natur derselben allgemeine Geltung verschaffen können. Wurtz²⁾ selbst spricht sich dahin aus, im Dichloräthylamin, als im Typus dieser Verbindungen, habe das Chlor den basischen Wasserstoff der Amine ersetzt, wodurch er die neutrale Natur des Körpers erklärt. Erlenmeyer³⁾ betrachtet den Körper als Analogon des Acetamids und giebt ihm die Formel CH₃ --- CCl₂ --- NH₂. Er

¹⁾ A. Wurtz, Compt. rend. 11, 810.

²⁾ A. Wurtz, loc. cit.

³⁾ E. Erlenmeyer, Lehrb. 1, 289.

sieht in der Reaction des Dichloräthylamins mit Kalilauge, wobei hauptsächlich Essigsäure und Ammoniak gebildet werden, den besten Beweis für die gegebene Formel. Kekulé¹⁾ vergleicht das Dichloräthylamin mit dem Jodstickstoff und betrachtet es als Additionsprodukt²⁾.

Ladenburg³⁾ schliesst daraus, das bei der Einwirkung von Kalilauge auf Dichloräthylamin neben Essigsäure und Ammoniak auch einige Nebenprodukte entstehen, dass die Chloratome eine unsymmetrische Lage haben. Endlich vertritt wieder V. Meyer⁴⁾ die Wurtz'sche Ansicht und erklärt die Einwirkung des Kalis auf das Dichloräthylamin durch die Annahme das Letztere spalte sich dabei in Salzsäure und Acetonitril.

Bei Gegenwart so verschiedener Ansichten musste das Experiment entscheiden. Ich habe daher die Einwirkung vieler Substanzen auf das Dichloräthylamin untersucht⁵⁾, worüber ich später ausführlich berichten werde, aber erst das Zinkäthyl gab mir ein entscheidendes Resultat, das über die Natur des Dichloräthylamins und der zahlreichen Körperklasse, deren Repräsentant es ist, keinen Zweifel mehr lässt.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräthylamin.

Die beiden Körper reagiren auf einander unter Explosion. Es musste daher zum Verdünnen mit Aether Zuflucht genommen werden.

1 Mol. Zinkäthyl (28 Grm.) wurde mit dem gleichen Vol. absol. Aether verdünnt, das Kölbchen in dem sich das Gemisch befand mit Rückflusskühler versehen und das ebenfalls mit Aether verdünnte Dichloräthylamin (1 Molekül = 22 Grm.) allmählig und unter guter Kühlung hinzugegeben. Jeder Tropfen bewirkte heftiges Zischen und Aufkochen des Aethers. Nachdem die Reaction beendet war, wurde

¹⁾ A. Kekulé, Lehrb. 1, 460.

²⁾ Bei der Einwirkung von Brom auf Aethylamin scheint in der That unter gewissen Umständen ein Additionsprodukt von sehr unbeständigem Charakter zu entstehen, wie man aus dem Vergleich der Resultate der folgenden 2 Versuche schliessen kann:

- a) 12 Grm. Brom wurden in 360 Grm. Wasser gelöst, mit einer verdünnten Lösung von 6 Grm. Aethylamin versetzt und destillirt. Mit den ersten Wasserdämpfen ging etwa 1 Grm. eines ziemlich beständigen, stechend riechenden, gelblichen Liquidums über.
- b) 5 Grm. Brom wurden in etwa 15 Grm. wässriger KBr Lösung gelöst und 6 Grm. 50 pCt. Aethylaminlösung bei guter Eiskühlung allmählig hinzugegeben. Es fiel in sehr beträchtlicher Menge ein gelbes Oel nieder, das sich, sobald es von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurde und die Temperatur etwas gestiegen war, unter beträchtlicher Erwärmung und stürmischer HBr-Entwicklung zersetzte, während ein krystallinischer Körper im Rückstande blieb.

³⁾ Ladenburg, N. Handwörterbuch d. Ch. 1, 119.³

⁴⁾ V. Meyer, diese Ber. VIII, 1078.

⁵⁾ Ueber die bis jetzt beobachteten Reactionen des Dichloräthylamins siehe A. Baeyer, Ann. 107, 257. Wilm, diese Ber. III, 427.

die ätherische Lösung, die nur wenig feste Substanz ausgeschieden hatte, aus dem Wasserbade destillirt bis die Masse zu schäumen anfang. Die Destillation wurde dann unterbrochen und der syrupöse Rückstand unter guter Kühlung mit Wasser versetzt, wobei, unter Aufschäumen, Gasentwicklung stattfand. Die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde vom reichlich ausgeschiedenem Zinkoxychlorid durch Filtration getrennt und der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abzulaufen begann. Das merkwürdigerweise vollkommen zinkfreie Filtrat wurde nach Neutralisation mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade auf ein sehr kleines Volum eingengt und nach Zusatz der berechneten Menge Aetzkali aus dem Wasserbade destillirt. Es ging eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit über von stark ammoniakalischem Geruch. Bei der Rectification mit Thermometer fing das Produkt schon unter 30° zu sieden an, die Hauptmenge ging jedoch von $45-65^{\circ}$ über. Da man nicht hoffen konnte, das hier vermuthlich vorliegende Gemenge von Aethylamin und Triäthylamin durch fractionirte Destillation trennen zu können, wurde folgender Weg zur Isolirung des Triäthylamins eingeschlagen. 1.2 Grm. der Flüssigkeit (im Ganzen wurden ungefähr 8 Grm. erhalten) wurden mit HCl genau neutralisirt, die Lösung zur Trockne abgedampft, das resultirende Chlorhydrat in absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von etwa 2 Grm. PtCl_4 versetzt. Es fiel in reichlicher Menge ein gelber, mikrokristallinischer Niederschlag aus, in dem, nach vollständigem Auswaschen mit absol. Alkohol und Trocknen bei 100° , der Platingehalt des Aethylaminplatinchlorids gefunden wurde.

0.2299 Substanz gaben 0.0902 metallisches Platin.

$(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ Ber. 39.34 pCt. Pt Gef. 39.23.

Das alkoholische Filtrat wurde im Wasserbad auf ein kleines Volum eingedampft, es schieden sich hierbei kleine, orangerothe Kryställchen ab, die an der Pumpe von der anhängenden Mutterlauge möglichst vollständig abgesaugt und bei 100° getrocknet wurden. Es wurden so 0.6 Grm. eines hygroskopischen Platindoppelsalzes erhalten, dessen Analysen es unzweifelhaft als Triäthylaminplatinchlorid hinstellen.

0.1580 Grm. Subst. gaben 0.0515 Platin,

0.1414 Grm. Subst. gaben 0.0463 Platin,

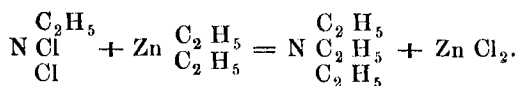
0.1502 Grm. Subst. gaben 0.1272 CO_2 und 0.0764 H_2O .

Berechnet für $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$.

Gefunden.

C_{12}	144	23.42	23.10	—	—
H_{32}	32	5.20	5.65	—	—
Pt	197.88	32.18	—	32.59	32.73
Cl_6	213	34.64	—	—	—
N_2	28	4.56	—	—	—
		<hr/> 100.			

Ein Dichloräthylamin aus dem, durch Ersetzung zweier Chloratome durch 2 Aethylgruppen, Triäthylamin hervorgegangen ist, kann das Chlor nicht anders als in Verbindung mit Stickstoff gehalten haben. Das Triäthylamin muss nach folgender Gleichung entstanden sein:



Was die Entstehung des Aethylamins anbetrifft, so erklärt sie sich aus der nun bekannten Constitution des Dichloräthylamins. Die Chloratome besitzen durch ihre eigenthümliche Lage, ein dem des freien Chlors ähnliches Substitutionsvermögen, eine Eigenschaft, die, so viel mir bekannt ist, von keinem andern organischen Chlorsubstitutionsprodukt getheilt wird. In Berührung mit vielen wasserstoffhaltigen organischen Substanzen, wie Essigsäure, Aether u. a., tauscht der Körper, bei mehr oder minder hoher Temperatur, mit der grössten Leichtigkeit sein Chlor gegen Wasserstoff aus und regenerirt seine Muttersubstanz, Aethylamin¹⁾.

In vielen Beziehungen bietet das Dichloräthylamin die grösste Analogie mit dem essigsauren Chlor Schützenbergers. Hier wie dort ist das Chlor extraradical, d. h. mit dem Kohlenstoff nicht direct gebunden, sondern durch Vermittelung eines negativen Atoms. In heiden Fällen resultiren Eigenthümlichkeiten, die sonst schwer erklärbar sein würden.

Die Feststellung der Constitution des Dichloräthylamins und die Möglichkeit, die sich durch die mitgetheilte Methode bietet, grössere Mengen dieses interessanten Körpers und seiner Homologen darzustellen, eröffnen ein weites Feld für synthetische Unternehmungen, von denen zunächst der Uebergang zu den Nitrosokörpern der Fettreihe zu erstreben sein wird. Wenn ich im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen Thatsachen von Interesse beobachte, werde ich die Ehre haben, sie der Gesellschaft mitzutheilen.

A. Wurtz's Laboratorium, Paris, 29. Januar 1876.

¹⁾ Uebrigens erinnere ich auch daran, dass die Reactionen des Zinkäthyl, soweit sie bis jetzt beobachtet wurden, niemals so glatt verlaufen als man nach den einfachen Gleichungen vermuthen sollte. Hierspeciell ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Zinkäthyl directer Addition an das Triäthylamin fähig ist, und dass das Aethylamin aus der Einwirkung des Wassers auf dieses Additionsprodukt hervorgegangen ist, eine Vermuthung, die leicht durch den Versuch geprüft werden kann.