Zeitschrift: Mitteilungen der aargauischen Naturforschenden Gesellschaft

Herausgeber: Aargauische Naturforschende Gesellschaft

Band: 2 (1880)

Artikel: Einwirkung des Chorkohlensäureäthers auf Mono- und Diamylamin und auf Resoroin

Autor: Custer, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-170415

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers

auf Mono- und Diamylamin und auf Resorcin,

von

E. Custer.

A. Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers auf Mono- und Diamylamin.

Als A. W. Hofmann vor mehr als 25 Jahren die Darstellung der Amine mittelst der berühmt gewordenen Reaction des Ammoniaks auf die entsprechenden Bromure auffand, gelang es ihm, auch die aus dem Gährungsamylalcohol erhältlichen Amylamine zu isoliren und zu untersuchen.[1]

Seither wurde die Trennung dieser drei Amylaminbasen nur von Silva wiederholt, dessen Angaben[2] über die Siedepuncte des Di- und Triamylamins mit denen von Hofmann nicht übereinstimmen, was bei der Schwierigkeit der Darstellung größerer Mengen von Diamylamin und der Trennung desselben vom Triamylamin nicht auffällig erscheinen

---

[1] Annal. d. Chem. und Pharm. 74, S. 118; 75, S. 364; 78, S. 279 und 79, S. 20.

[2] Comptes rendus 64, pag. 1299; Zeitsch. f. Chem. 1867, S. 457.

kann. Silva bewirkte die Bildung der Amylamine durch Zusammenbringen von Amylcyanat mit kaustischen Alcalien, also nach der allgemeinen Reaction, welche Wurtz entdeckt und mittelst welcher er schon vor Hofmann das Amylamin erhalten hatte[3]

Man sollte nun meinen, daß auf diese Weise das Amylcynat selber schon von Wurtz oder später von Silva rein dargestellt und untersucht worden sei. Allein dem ist nicht so; im Gegentheil blieb dasselbe eigentlich nur dem Namen nach bekannt. Sowohl Wurtz wie Silva führen einfach an, daß sie vom Amyl-Cyanat und Cyanurat ausgiengen, welches von ihnen aus amylsulfosaurem Kalium mit cyansaurem Kalium dargestellt wurde. Zudem erwähnt Wurtz nur noch, daß er durch Einwirkung von Ammoniak auf sein Cyanat einen Harnstoff[4] erhielt, der mit Salpetersäure eine beständige Verbindung lieferte.

Bei meinen ersten Versuchen Amylcyanat darzustellen, erhitzte ich im Wasserbad in einer gewöhnlichen Mineralwasserflasche mit Caoutchoucverschluß je 40 Gramm Amylbromur mit circa 200 Gramm alcoholischem Ammoniak, wozu dieselbe Flasche immer wieder diente — jedesmal 6—8 Stunden in kochendem Wasser gehalten — bis sie in Folge des hohen Druckes zersprang.

Zur Darstellung größerer Quantitäten von Aminen ist es jedenfalls am vortheilhaftesten, sich eines Bleidigestionsapparates (mit Bleideckel und Caoutchoucverschluß) zu bedienen. In einem solchen Apparat von etwa 1,5 Liter Inhalt digerirte ich ebenfalls im Wasserbad, je 120 Gramm Amylbromur mit 700—800 Gramm alkoholischen Ammoni-

[3] Ann. d. Chem., 71, S. 340.

[4] Annal. 80, S. 349.

aks während 8—10 Stunden bei nahezu 100°, trennte wieder das ausgeschiedene Bromammonium durch Filtration von der alkalischen Flüssigkeit, dampfte das mit Salzsäure neutralisirte Filtrat völlig zur Trockne ab, zuletzt unter Umrühren auf dem Luftbad, um den Amylalkohol und etwa noch unzersetztes Amylbromur zu entfernen, und destillirte die durch überschüssige, warme Natronlauge frei gemachten Basen. Zunächst geht, bis auf 100°, Amylamin mit Ammoniak, das großentheils aus dem Kühler entweicht und Wasser über, während Di- und Triamylamin in Wasser unlöslich zurückbleiben und als ölige Schicht im Scheidetrichter von der Salzlösung getrennt werden. Daß besonders das Monoamylamin nach der Destillation noch viel Wasser enthält, auch der Theil, der unter dem Siedepunkt des Wassers übergeht, ist nicht zu vermeiden und aus diesem Grunde ist es auch nicht nothwendig, das Ammoniak durch vorheriges Erhitzen in einem Kolben mit Rückflußkühler zu entfernen, denn dasselbe wird durch das feste Aetznatron vollständig ausgetrieben, mittelst dessen das Amylamin entwässert werden muß und zwar mehrmals, nach jeweiligem Decantiren von der wässerigen Schicht und Destilliren. Das Wasser läßt sich erst durch mehrtägige Berührung mit Aetznatron vollkommen entfernen und es muß natürlich im Anfang dafür gesorgt werden, durch Abkühlen des Kolbens oder Aufsetzen eines Kühlers die bei der Absorption des Wassers entstehende, beträchtliche Wärmemenge unschädlich zu machen. Wahrscheinlich rührt die Differenz in den Angaben über den Siedepunkt des Amylamins — nach Hofmann 93°, nach Wurtz 95° — von einer Spur Wasser her; das ganz wasserfreie gieng mir immer bei 92—93° (uncorr.) über.

Anders wird das Verhältniß zwischen der Ausbeute an Mono- und Di- und Triamylamin, wenn statt alkoholischen Ammoniaks gleiche Theile concentrirtes wässeriges Ammoniak und gewöhnlicher Alkohol, letzterer zum Auflösen des Amylbromurs nöthig, verwendet werden. Wenigstens erhielt ich aus 2 Portionen von je 200 Gramm Amylbromur auf 400 Gramm wässeriges Ammoniak und 400 Gramm Alkohol, wie sonst digerirt, kaum 30 Gramm Mono- und etwa ebenso viel Di- und Triamylamin. Wenn ich bis jetzt von diesen beiden letztern immer nur zusammen, als von einer Mischung gesprochen habe, rührt dies daher, daß es mir auch durch wiederholte Destillation nicht gelang, Mono-, Di- und Triamylamin von einander zu trennen, vielmehr stieg bei Gegenwart der drei Basen das Thermometer ganz ohne Stillstand von 90° bis über 240°, so lange überhaupt noch Substanz im Siedekolben blieb. Ein einziges Mal trat, bei einer größern Menge, eine deutliche Verzögerung zwischen 188 und 190° ein. Das bei der Fraktionirung unter 100° etwa zurückgebliebene Monoamylamin läßt sich freilich auf andere Art leicht vollständig von den beiden ihm verwandten Basen trennen, nämlich durch Verdünnen der Salzlösung, wobei es allein in Lösung übergeht. Es kann auch von vornherein nach dem Abdampfen des Alkohols aus der zurückbleibenden Salzmischung durch Umrühren mit kaltem Wasser das darin lösliche, primäre Aminsalz entzogen werden, während die darin fast ganz unlöslichen Salze des Di- und Triamylamins nach der Filtration und dem Auswaschen als Krystallschuppen zurückbleiben. Diese beiden Salze sind einander auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen so ähnlich, daß ihre Trennung nicht möglich ist und ich zersetzte sie daher direkt mit Natronhydrat, schied sie mechanisch ab

und destillirte sie nach dem Trocknen mit Aetznatronstangen nochmals.

Da zu meinen Versuchen, soweit ich Diamylamin verwenden mußte, eine Mischung desselben mit Triamylamin wenigstens direct nicht störend wirken konnte, da letzteres sich mit dem in Reaction zu bringenden Chlorkohlensäureäther aus Mangel an substituirbarem Wasserstoff nicht verbinden konnte, schob ich weitere Trennungsversuche auf, indem ich hoffte, indirect, durch die verschiedene Reactionsfähigkeit des Di- und Triamylamins, zu diesen Körpern im reinen Zustande zu gelangen, wie ich denn auch wirklich durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natron wenigstens reines Diamylamin zu isoliren vermochte, (s. später).

Doch nach diesen einleitenden Bemerkungen will ich zur Darstellung des Amylcyanats selbst übergehen. Der Weg, welchen ich einzuschlagen hatte, war mir durch die Arbeiten des Herrn Prof. Dr. Hofmann vorgezeichnet, der in der aromatischen Reihe schon vor Jahren aus den Aminen mittelst Chorkohlensäureäther Urethane dargestellt und diese durch Entziehung von Alkohol in Cyanate verwandelt hatte. So waren schon das Phenyl-, Tolyl-, Xylyl- und Naphtylcyanat erhalten worden.[5] Außerdem war das Ammoniak selbst mit dem Chlorkohlensäure-Methyl- und -Aethyläther zusammengebracht und so der Methyl- und Aethyläther der Carbaminsäure (Urethylan und Urethan) dargestellt worden.[6] Ueberdieß war auch schon ein Amylurethan bekannt, das Medlock[7] aus Chorkohlenoxyd, Amyl-

[5] Jahresber. 1849, S. 363 und 1858, S. 348.
[6] Annal. 71, S. 104.
[7] Jahresber. 4, S. 505. Annal. 79, S. 110.

äther und Ammoniak erhielt, das also zwei Amylgruppen enthält, ein krystallisirter Körper vom Schmelzpunkt 60° und Siedepunkt 220°.

Es ist dieses Diamylurethan natürlich nicht zu verwechseln mit dem Amyläthylurethan, welches ich aus Amylamin und Aethylchlorocarbonat darzustellen und mittelst Phosphorsäureanhydrid in das Cyanat umzuwandeln unternahm.

Die einfachen Gleichungen, nach welchen ich theoretisch zum cyansauren Amyl gelangen mußte und die mich auch wirklich zum Ziele führten, sind:

1. $ClCOOC_2H_5 + 2\,NH_2C_5H_{11} = C_5H_{11}NH_2HCl + C_5H_{11}NHCOOC_2H_5$, Amylurethan, Amylcarbaminsäureäthyläther;
2. $C_5H_{11}NHCOOC_2H_5\,(+\,P_2O_5) = H_2O + C_5H_{11}NCO$, Amylcyanat, das gemäß seiner Bildung nur der eigentliche Cyansäureamyläther sein kann.

Darstellung des Monoamylcarbaminsäureäthyläthers.

Wie die Theorie verlangt, ließ ich 2 Molecule Amylamin (vom Siedepunkt 93—96°) mit 1 Molecul Chlorkohlensäureäthyläther zusammenwirken. Ich brachte z. B. beim ersten Versuch 16 Gramm Amylamin, in Aether gelöst, in einen in Kühlwasser stehenden Kolben mit Liebig'schem Kühler, durch welchen ich allmälig die nöthigen 10 Gramm Chlorkohlensäureäther eingoß. Anfänglich tritt beim Hineinfallen jedes Tropfens schon heftiges Zischen und Sieden des Aethers ein, dessen Zusatz einen gleichmäßigen Contact bewirken und den störenden Einfluß der sich mächtig ausscheidenden Schuppen von salzsaurem Amylamin verhindern sollte, durch welches sonst die Masse halb erstarrt wäre.

Uebrigens bedarf es ohnehin des Aethers, denn nach Vollendung der gegen das Ende hin immer weniger stürmisch verlaufenden Reaction und nachdem sich beim Erkalten noch mehr Krystalle ausgeschieden haben, muß die ätherische Lösung abfiltrirt und dann die in Aether unlösliche Krystallmasse mehrmals gut ausgewaschen werden, um, von Neuem in Amylamin zerlegt und getrocknet, bei einer neuen Portion mit verwendet zu werden.

Die nach Verdunsten des Aethers von dem vereinigten Filtrat übrig bleibende, gelbliche Flüssigkeit siedet zwischen 216 und 220° C., unter Zurücklassen einer kleinen Quantität in der Kälte krystallisch erstarrender, in Wasser unlöslicher, mit Natron erhitzt Amylamin gebender Masse, die ich nicht genauer untersucht habe. Nach zweimaligem Fractioniren gieng das Oel von 217,5—218,5° C. (uncorr.) constant über, ohne merkliche Zersetzung in Cyanat, welches sich aus den aromatischen Urethanen schon beim bloßen Destilliren theilweise bildet.

Daß ich das gesuchte Urethan vor mir hatte, bewiesen die mit dem bei 218—218,5° übergehenden Theile angestellten Analysen, die folgende Resultate lieferten: 0,2304 Gramm Substanz, mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,2255 H_2O und 0,5127 CO_2. Die volumetrische Stickstoffbestimmung ergab von 0,3289 Grm. bei 745,0 mm Barom (B) und 22° C. Temper. (t): 26,2ccm N.

Diese Zahlen entsprechen:

	berechnet %	gefunden
C	60,38	60,68
H	10,69	10,85
N	8,81	8,82.

Der Amylcarbaminsäureäthyläther ist ein farbloses, dickflüssiges Oel vom Siedepunkt 218° (uncorr.) und

spec. Gewicht 0,93, mit sehr angenehmem Amylätheraroma, fast unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alcohol und Aether, bei minus 20° nicht erstarrend. Von kaltem Aetznatron wird er nicht angegriffen und verbindet sich nicht mit Salzsäure.

Zwei damit vorgenommene Dampfdichtebestimmungen ergaben die folgenden Resultate, die einen zu kleinen Werth, d. h. eine Spaltung des Moleculs, andeuten. Statt des halben Moleculargewichts, Dampfdichte D = 79,5, fand ich im Versuch (nach Hofmann):

1. D = 70,01.
2. D = 68,55.

Bei näherer Betrachtung dieser letztern Zahl zeigt es sich, daß dieselbe genau für die folgende, keineswegs auffällige Zersetzung zutrifft:

$$2C_5H_{11}NHCOOC_2H_5 = CO(NHC_5H_{11})_2 + (C_2H_5)_2O + \boxed{CO_2}$$

$$2 \times 159 = 200 + 74 + \boxed{44}$$

$$\frac{159}{2} = \frac{274}{4} = 68{,}50 \text{ D.}$$

Es bildet sich also bei der Ueberhitzung, welche die Temperatur von 184° im luftleeren, mit Urethandampf gefüllten Raum hervorbringt, aus ersterem wahrscheinlich Diamylharnstoff, Aether und Kohlensäure. Diese letztere kömmt als Gas nicht in Betracht, nach Dalton's Gesetz: Die Tension des Dampfes, der einen gegebenen Raum sättigt, ist bei gleicher Temperatur dieselbe, wenn dieser Raum ein Gas enthält, wie wenn er leer ist.

Cyansäureamyläther.

Um das Urethan in Cyanat zu verwandeln, brachte ich es, in mehreren Portionen, jeweilen zu überschüssigem Phosphorsäureanhydrid in eine getrocknete geräumige Retorte

mit eingesenktem Thermometer und vorgelegtem Kühler; das untere Ende desselben passirte den Kork eines zum Auffangen des Destillats bestimmten Fläschchens, einer zweiten Oeffnung des Korkes war ein nach unten gebogenes Chlorcalciumrohr aufgesetzt, um das Verdunsten und den Eintritt von Feuchtigkeit zu verhindern und dennoch durch eine enge Oeffnung die Luftcirculation zu gestatten. Wenn nun ganz sachte erhitzt wurde, so daß das Thermometer nie über 135° C. stieg, gieng tropfenweise eine farblose, bewegliche Flüssigkeit über, die sich wegen ihrer leichten Verflüchtigung schon von Weitem als Cyanat zu erkennen gab, vermöge ihres unerträglichen Geruches, der aus dem Chlorcalciumröhrchen hervordrang. Das vorsichtige, oft unterbrochene Erhitzen mittelst directer Flamme wurde so lange fortgesetzt, als noch Tropfen übergiengen, wobei sich der Rückstand immer mehr bräunte und sehr stark zu einer zähen, blasigen Masse aufquoll, unter beträchtlicher Verkohlung von Urethan, wie sie von vornherein bei dieser Reaction zu erwarten war.

Der Cyansäureamyläther stellt ein bei 134—135° C. (uncorr.) unzersetzt siedendes, farbloses, leicht bewegliches, sehr flüchtiges und Augen und Lunge stark angreifendes Liquidum dar. Bald nach der Destillation setzen sich darin regelmäßig einige wenige Krystallschüppchen, jedenfalls aus Cyanurat bestehend, ab, allein dieselben vermehren sich später nicht mehr und die davon decantirte Flüssigkeit kann in gut verschlossenen Fläschchen unverändert aufbewahrt werden. Dieselbe ist in Wasser unlöslich und schwimmt darauf ohne merkliche Zersetzung; in Alkohol (auch in wasserhaltigem) löst sie sich leicht, verbindet sich aber damit nur nach längerem Erhitzen zu Urethan. Ein Tropfen des Cyanats, mit Triäthylphosphin zusammen-

gebracht, verdampfte ohne zu erstarren, dagegen blieben beim Verdunsten einer ätherischen Lösung des erstern neben unveränderter Flüssigkeit feine Krystallschüppchen von Cyanurat zurück, die beim Erhitzen wieder in Cyanat überzugehen scheinen. Mit kalter concentrirter Salzsäure bildet das Amylcyanat sofort weiße Schuppen von salzsaurem Amylamin, die, trocken erhitzt, verkohlen — zum Unterschied von den äußerlich ähnlichen Blättchen des polymerisirten Cyanats — und mit Kalilauge erhitzt entsteht Amylamin, weitere Beweise, daß das vorliegende Cyanat ein normales ist, denn nur in diesem Falle kann seine Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$CONC_5H_{11} + H_2O = CO_2 = C_5H_{11}NH_2,$$

während der Isocyansäureäther mit Säuren oder Basen sich folgendermaßen umgesetzt hätte:

$$CNOC_5H_{11} + H_2O = CNOH + C_5H_{11}OH$$
$$CNOH + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Die Analysen des bei 134—135° übergangenen Cyanats ergaben folgende Resultate, (wobei zu bemerken ist, daß der Stickstoffgehalt, jedenfalls in Folge Verdampfung von ein wenig Substanz durch die zum Austreiben der Luft darübergeleitete Kohlensäure, etwas zu niedrig wurde):

0,2271 Gramm, mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd verbrannt, gaben

0,5306 CO_2 und 0,2028 H_2O.

0,3818, mit Kupferoxyd erhitzt, gab bei

$B = 761,3^{mm}$
$t = 23^0$ C.
$V = 40,7^{ccm}$ N.

berechnet %	gefunden
C : 63,71	63,72
H : 9,73	9,92
N : 12,39	12,04.

Durch Einwirkung von Ammoniak, Mono- und Diamylamin auf den Cyansäureamyläther erhielt ich die im Folgenden beschriebenen Harnstoffe.

Monoamylharnstoff.

Wird Amylcyanat mit viel Ammoniaklösung einige Zeit am Rückflußkühler erwärmt, so bleibt nach dem Abdampfen des größern Theils des Wassers auf dem Wasserbade ein farbloses Oel auf der Oberfläche, von dem sich beim weitern Eindampfen immer mehr aus der wässerigen Schicht abscheidet. In der Kälte fängt dieses Oel an fest zu werden, aber erst nachdem alles verdunstet ist, tritt vollständiges Erstarren zu prachtvollen Krystallbüscheln ein. Zur Reinigung wurden diese auf ein kleines Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und zwischen Filtrirpapier ausgepreßt, hierauf aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. In diesem sind sie so löslich, daß sie erst beim völligen Verdunsten desselben auf einmal zu Krystallen erstarren, so daß eine Reinigung durch weiteres Umkrystallisiren unmöglich war; ebenso bei der Lösung in Aether.

Es war von vorneherein anzunehmen, daß die Verbindung, welche ich auf gleiche einfache Weise, wie früher versuchsweise Wurtz, aus Amylcyanat und Ammoniak erhalten hatte, Monoamylharnstoff sein mußte, der nach der Gleichung entsteht:

$$C_5H_{11}NCO + NH_3 = CONH_2\,NHC_5H_{11}.$$

Die folgenden, mit der bei 100° getrockten Substanz — die beim Erkalten wieder in gleichen Krystallen anschloß — angestellten Analysen bestätigten dies.

0,1986 Gramm, mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,4054 CO_2;

0,1970 ebenso = 0,4030 CO_2 und 0,1938 H_2O.

Die volumetrische Stickstoffbestimmung zeigte:

a) mit 0,3064 Gramm bei

B = 754,6 mm und
t = 24° C.:
V = 61,0 ccm N.

b) 0,1794 Gramm bei

B = 756,4 mm und
t = 24° C.:
V = 34,6 ccm N.

Diese Zahlen führen auf:

berechnet	%	gefunden	
C: 55,38	55,67	.	55,79.
H: 10,77	—		10,93
N: 21,54	22,12	.	21,51.

Der Monoamylharnstoff krystallisirt in prachtvollen, farblosen, strahlig angeordneten Säulen, deren Schmelzpunkt sowohl vor als nach dem Umkrystallisiren zwischen 89 und 91° C. liegt, resp. bei 89° beginnt und bei 91° beendet ist. Er ist wenig löslich im Wasser, bitter schmekend, sehr löslich in Alkohol und in Aether. Da vorauszusehen war, daß er nicht unzersetzt destillirbar ist, wagte ich nicht, ihn über 100° zu erhitzen. Kochende Natronlauge zerlegt ihn leicht in Amylamin, Ammoniak und Kohlensäure:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NHC_5H_{11}\end{matrix} + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2C_5H_{11}.$$

Mit Salpetersäure verbindet er sich zu kleinen prismatischen, farblosen, in Wasser unlöslichen Krystallen.

Diamylharnstoff.

Wenn ein Molecul Amylamin in alkoholischer Lösung mit einem Molecul Amylcyanat, also 2 Gramm mit 2,5 Grm. kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt werden, so verflüchtigt sich beim nachherigen Eindampfen nur der Alkohol und es bleibt, zunächst in Form eines fast farblosen Oeles, beim völligen Erkalten aber krystallinisch erstarrend, Diamylharnstoff zurüch, der sich nach folgender Gleichung bildet:

$$C_5H_{11}NCO + C_5H_{11}NH_2 = CONHC_5H_{11}\ NHC_5H_{11}.$$

Dieser Körper destillirt gegen 270° (uncorr.) und erstarrt in gewöhnlicher Temperatur zu farblosen bis weißen, fettigen, nadelförmigen Krystallen, die zwischen 37 und 39° C. schmelzen und sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren lassen. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes — der auch nach der Reinigung 37—39° blieb — werden dieselben schon beim Zusammenreiben mit chromsaurem Blei flüssig und mußten daher zu den Analysen bei 100° getrocknet und als Flüssigkeit abgewogen werden.

0,3416 Gramm Diamylharnstoff gaben
0,8263 CO_2 und 0,3803 H_2O.

0,2255 lieferte 28,3 ccm N bei
B = 762,1 mm und
t = 21°,5.

berechnet %	gefunden
C : 66,00	65,97
H : 12,00	1237
N : 14,00	14,29.

Der symmetrische Diamylharnstoff ist sehr krystallisationsfähig, in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, liefert mit Salzsäure keine krystallisirbare Verbindung, wohl aber mit Salpetersäure und wird von heißer Natronlauge in Amylamin und Kohlensäure zerlegt. Dieser Beweis für die symmetrische Structur des auf diese Weise, analog dem symmetrischen Diäthylharnstoff, gebildeten Diamylharnstoffs geht aus folgendem einfachen Versuch hervor: Eine Probe wurde mit Natronlauge in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühler erhitzt und dabei gar keine Bläuung des das obere Ende des Kühlers verschließenden rothen Lakmuspapiers wahrgenommen, während direkt über dem Kölbchen alcalische Reaction und Amylamingeruch deutlich waren. Der unsymmetrische Diamylharnstoff, den ich noch nicht dargestellt habe, würde mit Alcalien anders zerfallen:

$$CO \begin{matrix} NH_2 \\ NC_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix} + H_2O = CO_2 + NH(C_5H_{11})_2 + NH_3,$$

wogegen hier:

$$CO \begin{matrix} NHC_5H_{11} \\ NHC_5H_{11} \end{matrix} + H_2O = CO_2 + 2NH_2C_5H_{11}.$$

Triamylharnstoff.

Zur Darstellung des Triamylharnstoffs verwendete ich die Fraction aus der Mischung von Di- und Triamylamin, die bei 185—190° übergangen war, brachte in die alkoholische Lösung davon Amylcyanat und digerirte damit. Die kleine Menge Triamylamin, welche dem angewendeten Diamylamin beigemengt sein konnte — das Triamylamin siedet nach Hofmann erst bei 257° [8] — konnte sich auf

[8] Annal. 79, S. 22.

keinen Fall mit dem Cyanat verbinden, wohl aber möglicherweise die Erlangung eines constanten Siedepunktes und somit die Reinigung des Triamylharnstoffs selbst unmöglich machen, die sich bei einer Quantität von nur ca. 5 Gramm kaum anders als durch Fractionirung bewirken ließ. Glücklicherweise destillirte nach dem Abdampfen des Alkohols etwa die Hälfte des zurückbleibenden Liquidums bei 260° C. (uncorr.) aus dem Fractionirkölbchen ab. Das Destillat war eine neutrale, farblose, sehr zähe Flüssigkeit, bitter, von schwachem, nicht aminartigen Geruch, unter 0° zu feinen Nadeln erstarrend, leichter als Wasser und wenig löslich darin, dagegen leicht in Alcohol. Salzsäure bildet damit eine schmierige Masse, die auch auf Zusatz von verdünnter Platinchloridlösung nicht erstarrte; kochende Natronlauge zersetzte ihn unter Abspaltung von Amylamin.

Zeigten schon alle diese Eigenschaften, daß ich nicht etwa Triamylamin, sondern wohl den gesuchten Harnstoff vor mir hatte, der direkt so entstanden sein mußte:

$$CONC_5H_{11} + NH\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix} = CO\begin{matrix}N\begin{matrix}H\\C_5H_{11}\end{matrix}\\N\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\end{matrix},$$

so beweisen die Analysen, daß wirklich Triamylharnstoff entstanden war, wenn ich auch nicht behaupten darf, daß derselbe nach der einmaligen Destillation absolut rein gewesen sei.

0,2077 Gramm (vom Siedep. 260°), mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben:

0,5392 CO_2 und 0,2462 H_2O.

0,1912, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten bei

B = 757,2 mm und
t = 22°,5 C.:
V = 17,7 ccm N.

Diese Werthe entsprechen:

berechnet %	gefunden
C : 71,11	70,80
H : 12,60	13,17
N : 10,37	10,42.

Diamylcarbaminsäureäthyläther.

In der Hoffnung, auf indirecte Weise, durch die Einwirkung von Di- und Triamylamin auf Chlorkohlensäureäther, reines Diamylamin zu erhalten, hatte ich die Fortsetzung directer Trennungsversuche der ersteren zunächst aufgegeben. Als mich aber auch dieser Weg in Folge zu kleiner Ausbeute nicht zum Ziele führte, wandte ich mich nochmals der Isolirung des Diamins zu.

Von der nach der Isolirung des Amylamins zurückbleibenden, über 130° siedenden Fraction, welche mir 2 Kilogramm Amylbromur lieferte, erhitzte ich zunächst versuchsweise eine Probe vom Salz (25 Gramm salzsaures Salz) mit Natriumnitrit, um, wie es sich bei den Aethylaminen ausführen läßt, das tertiäre Amin in das secundäre umzuwandeln, oder doch wenigstens reines Diamylamin zu erhalten.[9] Als der Versuch gelang, insofern ich bei der direkten Zerlegung des entstandenen krystallinischen Körpers mittelst Natronlauge eine Flüssigkeit von fast constantem Siedepunkt (ca. 187°) erhielt, wurde die ganze Menge der Basen mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, unter Um-

[9] Nitrosodiäthylin s. Ann. 121, S. 152. Nach Heintz, Ann. 138, S. 313, bleibt das Triäthylamin unverändert.

rühren vollständig zur Trockne abgedampft und die circa 120 Gramm Amylaminsalze mit ebenso viel salpetrigsaurem Natrium, einer zur Lösung desselben ungenügenden Menge Wasser und wenig Alcohol — zur leichtern Lösung der organischen Salze — am Rückflußkühler 24 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Die Krystallschuppen lösten sich allmälig, es trat starke Färbung ein und auf der zuletzt völlig flüssigen Masse schied sich beim Erkalten eine dicke, starre Decke ab, krystallinisch körnig und mit einzelnen größeren Schuppen durchzogen. Dieselbe wurde auf einem Trichter gesammelt und durch Absaugen der Flüssigkeit und Auswaschen mit Wasser und Aether möglichst von der Lauge getrennt, welch letztere unter einem stark gefärbten Oel, das beim Erhitzen mit Natriumoxydhydrat in Di- und Triamylamin zerfiel, eine concentrirte Lösung von Chlornatrium und Natriumnitrit enthielt, aus der letzteres in schönen Krystallindividuen anschoß. Die krystallinische Masse, welche jedenfalls hauptsächlich aus Diamylnitrosyl (Nitrosodiamylin) bestand, versuchte ich vergeblich chemisch rein zu erhalten, indem ich sie mehrmals aus Alcohol, worin sie leicht löslich ist und zuletzt aus Aether, der wenig davon löst, umkrystallisirte. Dabei erhielt ich einen immer noch salzsäurehaltigen, krystallinischen Niederschlag, der sich auch unter der Luftpumpe oberflächlich stark bräunte, weil eben die Nitrosoverbindung sehr unbeständig ist. Das unreine Diamylnitrosyl, wie es sich aus der ätherischen Lösung bei Luftabschluß absetzte, war inwendig fast farblos, krystallinisch körnig, zersetzte sich bei 200° ohne vorher zu schmelzen und zeichnete sich besonders durch einen sehr angenehmen, dem Parfum der Nigritella odorata nahe verwandten Geruch aus, der sich indeß nicht unverändert er-

hielt. Den größten Theil des Diamylnitrosyls behandelte ich mit warmer Natronlauge, wobei er unter Entfärbung in ein leichtes, aminartig riechendes Oel überging, das, im Scheidetrichter isolirt und mit Aetznatron getrocknet, der Destillation unterworfen wurde. Es lieferte mir etwa 40 Gramm bei 186—188° siedende Flüssigkeit, wovon bei mehrmaligem Fractioniren ein Theil genau bei 187° (uncorr.) überging.

Zur weitern Reinigung neutralisirte ich die Base mittelst Salzsäure, wobei sich zeigte, daß das salzsaure Salz, das sich unter lebhafter Reaction augenblicklich in großen, weißen Schuppen ausscheidet, zwar in kaltem destillirtem Wasser beinahe unlöslich, in starker Salzsäure dagegen ziemlich löslich ist und sich auf Zusatz von Wasser theilweise wieder ausscheidet.

Die durch Auflösen in kochendem Wasser, Filtration der ganz heißen Lösung und Erkaltenlassen aus dem vollkommen getrockneten Salz zuerst ausgeschiedenen rein weißen Krystallblätter wurden von der Mutterlauge durch Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Wasser sorgfältig getrennt und hierauf für sich mit concentrirter Natronlauge erwärmt und geschüttelt, bis sich die farblose Base abschied, die endlich zweimal fractionirt wurde und den Siedepunkt 187° gab (uncorr.). Folgende Analysen beweisen, daß ich wirklich reines Diamylamin vor mir hatte:

0,3624 Gramm salzsaures Salz — bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet; wenig darüber erhitzt fängt es schon zu verkohlen an — gaben, in heißem Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens reiner Salpetersäure mit Silbernitrat im Ueberschuß gefällt,

0,2692 AgCl.

0,2376, ebenso behandelt, lieferten

0,1759 AgCl, oder

berechnet	%	gefunden
Cl 18,34		18,37 und 18,32.

Die Base selber vom Siedepunkt 187°, a) mit Kupferoxyd allein. b) unter nachherigem Durchleiten von Sauerstoff verbrannt, gab folgende Werthe:

a) 0,2649 Substanz = 0,7367 CO_2 und 0,3508 H_2O.

b) 0,1998 = 0,5603 CO_2 und 0,2653 H_2O.

berechnet	%	gefunden	
C: 76,43		a) 75,84	b) 76,48
H: 14,65		14,71	14,75.

Es stimmte dieses Diamylamin in seinen Eigenschaften, abgesehen vom Siedepunkt, den Hofmann zu ungefähr 170° angegeben hatte, völlig mit dem überein, das derselbe schon beschrieben hat[10], auch in Betreff des sehr schön krystallisirten, rhombischen Platindoppelsalzes, das ganz langsam auskrystallisirt und in Wasser, sowie in Aetheralcohol, ziemlich löslich ist.

Der Siedepunkt des Diamylamins ist von Silva[8] zu 178—180° angegeben; ob diese Angabe corrigirt oder uncorrigirt sein mag, jedenfalls war er niedriger gefunden, als ihn meine Versuche zeigten, denn durch die Correctur konnte er ja nur erhöht werden. Da ich mit größeren Mengen arbeitete, so kann ich den uncorrigirten Siedepunkt 187° (bei 700^{mm} Luftdruck) als genaue Zahl angeben, und will noch bemerken, daß auch der normale Siedepunkt nicht viel höher liegen kann, weil ich immer Sorge trug, daß die Quecksilbersäule des Normalthermometers beim Siedepunkt des Diamylamins höchstens um 1^{cm} aus dem Dampf herausragte.

---

[10] Annal. 79, S. 22.

[8] Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 457.

Um die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf das gereinigte Diamylamin zu studiren, trug ich in eine abgekühlte ätherische Lösung desselben durch die Kühlröhre in derselben Art wie früher so viel Aethylchlorocarbonat ein, daß keine Reaction mehr stattfand, trennte die ausgefallenen Schuppen von salzsaurem Diamylamin durch Absaugen und Auswaschen mit Aether und dampfte das Filtrat ein, bis mir eine dicke, gelbliche Flüssigkeit zurückblieb. Da sich nach dem Erhalten daraus Krystalle abschieden, die sich freilich beim Abfiltriren nach mehreren Tagen als eine fast unwägbar kleine Menge herausstellten, versuchte ich zunächst, die ölige Flüssigkeit in einer Kältemischung, bei minus 20° zu krystallisiren, was aber nicht gelang; ich mußte dieselbe also zur Reinigung destilliren und fand, daß sie bei 244—248° unzersetzt siedete, nach der ersten Destillation wieder einige Krystalle absetzte, nach 3maligem Fractioniren aber von 246—247° C. (uncorr.) als farblose, dickflüssige, unveränderliche Flüssigkeit überging. Dieselbe schwimmt auf Wasser, löst sich leicht in Alkohol und Aether, zeigt beim Erhitzen ähnlichen Geruch wie das Monoamylurethan, verbindet sich nicht mit Salzsäure und läßt sich mit Natronhydrat ohne Zersetzung kochen.

Die folgenden Analysen, von welchen die 3 ersten mit chromsaurem Blei, die vierte mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt wurden, zeigten, daß ich Diamylurethan, resp. Diamylcarbaminsäureäthyläther, vor mir hatte; die Analyse desselben ergab folgende Resultate:

0,2785	Gramm	= 0,6905	CO_2	und	0,2985	H_2O,
0,2702	„	= 0,6674	„	„	0,2932	„
0,2511	„	= 0,6211	„	„	0,2715	„
0,2455	„	= 0,6135	„	„	0,2676	„

0,3453 „ mit Kupferoxyd verbrannt, gaben bei

$B = 728{,}0^{mm}$ und
$t = 7{,}0\,^{\circ}C$:
$N = 19{,}7^{cm}$.

berechnet %		gefunden
C:	68,12	67,62. 67,36. 67,46. 68,15.
H:	11,79	11,91. 12,05. 12,01. 12,11.
N:	6,11	6,62.

B. Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Resorcin.

Gestützt auf die Reactionsfähigkeit des Chlorkohlensäureäthers im Allgemeinen und auf die Bildungsweise der Salicylsäure aus Phenol und Chlorkohlensäureäther im Besondern, versuchte ich, auch in eines der 2fach hydroxylirten Benzole, und zwar in das Resorcin die Gruppe $COOC_2H_5$ einzuführen, in der Hoffnung, auf diese Weise Aether von neuen Verbindungen, Oxyphtalsäuren, zu erhalten.

Wenn je 2 Molecule Aethylchlorocarbonat auf 1 Molecul Resorcin in der gewünschten Weise einwirkten, so mußte sich unter Bildung von Salzsäure ein Aether von der Formel

$$C_6H_2 \begin{matrix} OH & COOC_2H_5 \\ OH & COOC_2H_5 \end{matrix}$$

bilden, gerade wie aus Phenol und Aethylchlorocarbonat entsteht:

$$C_6H_5OH + ClCOOC_2H_5 = HCl + C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ COOC_2H_5, \end{matrix}$$

Salicylsäureäthyläther.

Oder aber es konnten theoretisch die Carboxylgruppen auch an Stelle des Wasserstoffs der zwei Hydroxylgruppen

treten und ein Körper entstehen von der Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} OCOOC_2H_5 \\ OCOOC_2H_5, \end{matrix}$$

dessen Existenz freilich wegen seiner lockeren Structur unwahrscheinlich war.

Wurde die Kohlensäure abgespalten, wirkte also der Chlorkohlensäureäther nur wie Aethylchlorur, so mußte statt dessen der Aether des Resorcins,

$$C_6H_4 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5, \end{matrix}$$

entstehen, wenn nicht der weniger wahrscheinliche Fall eintrat, daß die Aethylgruppen an den Kern traten und ein Isomeres,

$$C_6H_2 \begin{matrix} OH\ C_2H_5 \\ OH\ C_2H_5 \end{matrix}$$

ein höheres Homologes des Resorcins, entstand.

Doch alle diese Berechnungen hatten wenig Werth, so lange nicht der Versuch die eine oder die andere Annahme bestätigte und ich machte mich deßhalb ohne lange Speculationen an die Arbeit.

Zum Vorversuch ließ ich in 4 Einschließröhren je 5 Gramm Resorcin mit 10 Gramm Chlorkohlensäureäther — 1 Molecul zu 2 Moleculen — bei 100° mehrere Stunden reagiren. Beim Oeffnen der Röhren entwich unter heftigem Zischen und Schäumen Kohlensäure und Salzsäure und es blieb eine dunkle, harzige, in Wasser unlösliche Masse in der Röhre, die sich in Natriumhydroxydlösung leicht löste und zwar mit hochrother Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz, (besonders bei starker Verdünnung deutlich). Durch Destillation mit Wasser wurde eine kleine Menge wenig gefärbtes, leichtes Oel übergetrieben, das, in Wasser

wenig löslich, mit Aether ausgezogen wurde; es löste sich zum Theil in Natronlauge und schwamm zum Theil darauf, bestand also jedenfalls aus 2 verschiedenen Verbindungen, die ich in der Folge zu untersuchen trachtete.

Ganz dieselben Producte, nur von Anfang an reiner, erhielt ich durch Digestion von 10 Gramm Resorcin mit 19,5 Gramm Chlorkohlensäureäther in einem auf dem Wasserbade erhitzten Kolben mit Rückflußkühler, wobei ich so lange erhitzte, als noch Salzsäure entwich. Da sich auf diese Art viel größere Quantitäten der zu untersuchenden Körper unter Umsetzung der Gesammtmenge der zur Reaction gelangten Substanzen bildeten, brachte ich nun in 3 Malen je 100 Gramm Resorcin und 195 Gramm Aethylchlorocarbonat (die theoretisch zur zweifachen Substitution nöthigen Mengen) zusammen in einen trockenen Kolben und wog diesen sammt Inhalt vor Beginn der wie oben ausgeführten Reaction. Diese trat beim Erhitzen unter Auflösen des Resorcins bald deutlich hervor und ich leitete während derselben die aus dem Kühler austretenden Gase zeitweilig durch und über Ammoniaklösung mit Chlorbaryum und constatirte an dem Beschlag von Chlorammonium und an der starken Trübung der Flüssigkeit das ruhig und regelmäßig vor sich gehende Austreten bedeutender Mengen von Salzsäure und Kohlensäure. Nachdem die Entwicklung von Blasen im Kolben, sowie die stark saure Reaction über dem Kühler aufgehört hatte und die zähflüssig und harzig gewordene Masse erkaltet war, wog ich den Kolben sammt Inhalt wieder und fand bestätigt, was ich aus den Vorversuchen hatte vermuthen müssen, daß nämlich nicht nur alle Salzsäure, sondern auch alle Kohlensäure den Weg aller Gase gegangen war. (Nach Abzug beider mußten mir theoretisch 151 Gramm bleiben; ich fand 150 Gramm.)

Es konnte sich nun nicht darum handeln, das harzartige Product, welches sich in Natronlauge löste und durch Salzsäure unverändert wieder gefällt wurde, zu reinigen und zu untersuchen. Denn aus dem Artikel, welchen Barth [10] vor 2 Jahren über die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Resorcin veröffentlicht hat, zeigte sich sofort, daß der größte Theil des von mir erhaltenen Harzes mit dem von Barth aus Resorcin und Salzsäure erhaltenen, amorphen, in alcalischer Lösung rothen, sehr schön grün fluorescirenden Körper identisch war, den er als extramoleculares Anhydrid des Resorcins von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4\,OH \\ C_6H_4\,OH \end{matrix} O$$ erkannt hatte.

Auch das von Barth beschriebene violette und roth fluorescirende Anhydrid des Resorcins fand ich unter den Reactionsproducten, aber in viel kleinerer Menge.

Die Analogie der Bildungsweise läßt sich leicht erkennen, wenn ich wegen des Austritts der Kohlensäure statt vom Chlorkohlensäureäther vom Aethylchlorur ausgehe und vorgreifend anführe, daß sich dieses theilweise mit dem Resorcin zu Resorcinäthern verband. Es wurde dabei wasserfreie Salzsäure frei und diese entzog unter Anhydridbildung dem Resorcin einen Theil des Wassers, welches letztere sich mit dem noch vorhandenen Aethylchlorur wieder zu Salzsäure und Aethylalcohol umsetzte. Der Alcohol war es, der die Masse dickflüssig erhielt, während sie nach Verdampfen desselben zu einem beinahe starren, amorphen Gemenge wurde. Aus der alcalischen Lösung desselben — in concentrirter Natronlauge — konnte, wie schon im Vorversuch, durch Aether eine

[10] Ber. d. d. chem. Ges. 1877, S. 1464.

Mischung von zwei Oelen extrahirt werden, zusammen etwa 20% der ganzen Masse. Nach dem Verdunsten des Aethers, von welchem zum mehrmaligen Aufschütteln so viel verwendet worden war, daß sich der letzte Theil fast ohne Rückstand verflüchtigte, löste sich der eine Theil wieder in Natronlösung, der andere schwamm ungelöst auf der alcalischen Flüssigkeit.

Der letztere wurde im Scheidetrichter sorgfältig isolirt und über Chlorcalcium destillirt, dann fractionirt. Es blieb dabei, unter allmäliger Entfärbung des Oels, welches überging, ein harziger Rückstand im Siedekolben und es gelang mir nicht, einen constanten Siedepunkt zu erhalten. Das gelbliche Oel ging zuletzt zwischen 240—260° C. fast ohne Rückstand über, nachdem ihm durch festes Natron noch etwas in diesem lösliches Oel, das ihm noch angehaftet hatte, entzogen worden war. Da ich von Anfang an keine große Quantität von diesem in Alcalien unlöslichen Aether erhalten hatte — 15 bis 20 Gramm — und sich derselbe auch in Kältemischung nicht krystallisiren ließ, versuchte ich, mich auf andere Weise zu versichern, ob ich, wie es zu erwarten war, den neutralen Aether des Resorcins, das Diäthylresorcin, vor mir hatte. In diesem Falle mußte die Analyse wenigstens annähernd der Formel $C_6H_4(OC_2H_5)_2$ entsprechen, was denn auch der Fall war.

0,2778 Gramm Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten

$$0{,}2162\ H_2O \text{ und } 0{,}7332\ CO_2,$$

entsprechend folgendem Procentsatz:

	berechnet	gefunden
C:	72,29	71,98
H:	8,43	8,64.

Ferner stellte ich zum Vergleich aus 5 Gramm Resorcin, 5 Gramm Kaliumhydroxyd und 15 Gramm Aethyljodur Diäthylresorcin dar, welches freilich auch nicht constant, sondern zwischen 235—250° siedete, aber im Uebrigen die physicalischen Eigenschaften des oben analysirten Aethers zeigte. Beide waren in Natronlauge unlöslich, ebenso in Wasser, wenig schwerer als dieses, in Aether leicht löslich, und was mir ihre Identität am besten bewies, war der beiden gemeinsame, eigenthümliche Geruch, den wohl am ersten ein Gemisch von Phenol und Erdbeeressenz wiedergäbe. Das Diäthylresorcin ist übrigens schon früher gelegentlich von Barth[11] dargestellt, und auch sein Siedepunkt zu 251° angegeben worden.

Selbstverständlich war die von mir zur Erlangung ganz anderer Verbindungen angewendete Methode gerade die ungünstigste und umständlichste zur Gewinnung der Resorcinäther, weil sich dabei, wie sich bald zeigte, der neutrale und der saure Aether bilden, die schwierig vollkommen zu trennen sind, noch dazu verunreinigt mit harzigen Nebenproducten, die erst durch wiederholte Fractionirung entfernt werden können und den Siedepunkt der Aether nicht constant werden lassen.

Da ich beim Operiren mit verhältnißmässig großen Mengen von Ausgangsmaterial neben den Anhydriden des Resorcins Nichts weiter als die Aether desselben erhielt, so dürfte sich der Versuch überhaupt nicht zur Wiederholung empfehlen; doch hat derselbe, neben der interessanten Spaltung des Chlorkohlensäureäthers und dem Beweis der auch ohne Druck leicht vor sich gehenden, wasserentziehenden Wirkung der Salzsäure auf Resorcin, wenig-

[11] Annal. 164, S. 122.

stens das Monoäthylresorcin zu Tage gefördert, über das noch keine Angaben gemacht sind; (dagegen Methyläther des Resorcins s. Ber. d. d. chem. Ges. 1877, S. 667.)

Monoäthylresorcin.

Der in Natronlauge lösliche Theil des mit Aether von den Farbstoffen trennbaren Oeles wurde folgendermaßen gereinigt: Die nach dem Abheben des Diäthylresorcins zurückbleibende Flüssigkeit, das Natriumsalz des Monoäthylresorcins enthaltend, wurde mit Salzsäure angesäuert, das gefällte Monoäthylresorcin mit Aether ausgeschüttelt und destillirt. Nachdem der Aether übergegangen, destillirte das Oel zwischen 248 und 272°, während in der Retorte eine bei höherer Temperatur verkohlende, amorphe Masse zurückblieb. Trotz der vorangegangenen Abscheidung des Diäthylresorcins erwies es sich, daß der übergegangene saure Aether noch mit neutralem verunreinigt war, da letzterer in der Natronlauge nicht ganz unlöslich ist. Deßhalb wiederholte ich die Trennung mit concentrirter Natronlauge und entfernte die letzte dünne Schicht von unlöslichem Oel durch 3maliges Filtriren der Flüssigkeit, wodurch das Filtrat sein angenehmes Fruchtaroma ganz verlor und nach abermaliger Zersetzung mit Salzsäure nur noch den dem Monoäthylresorcin eigenthümlichen, phenolartigen Geruch darbot.

Jetzt blieb mir zur fernern Reinigung Nichts mehr weiter übrig, als wiederholtes Fractioniren, zunächst über Chlorcalcium. Der Siedepunkt, der zwischen 248 und 270° lag, wurde bei jeder Destillation wieder in engere Grenzen gerückt, indem jeweilen der höchstsiedende Theil als verkohlender Rückstand im Siedekolben blieb; zugleich

wurde das übergehende, dickflüssige Oel immer klarer und der nach etwa 10maliger Fractionirung bei 247—250° destillirende Theil war endlich farblos, aber auf wenige Gramm zusammengeschmolzen. Bei nochmaliger letzter Fractionirung fing ich das Destillat von 248—249° (uncorr.) als reinstes Product für sich auf und unterwarf es der Analyse.

1. 0,1870 Gramm Substanz gaben 0,4579 (wegen Absatz von Kohle viel zu wenig) und 0,1264 H_2O.
2. 0,2842 = 07293 CO_2 und 0,1994 H_2O.
3. 0,2245 = 0,5755 „ „ 0,1577 „
4. 0,2582 = 0,6599 „ „ 0,1806 „

Diese Zahlen liefern folgende Werthe, welche, wenn sie auch wegen der nicht absoluten Reinheit des Körpers nicht den gewünschten Grad von Genauigkeit besitzen, doch den analysirten Körper als Monoäthylresorcin sicher stellen:

	berechnet	gefunden			
C:	69,56	—	69,98	69,91	69,70
H:	7,25	7,51	7,79	7,80	7,72.

Das Monoäthylresorcin ist ein zähflüssiges, farbloses, allmälig braun und harzig werdendes Oel, das in einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee nicht erstarrt, von phenolartigem Geruch und bitterem, beißendem Geschmack, leicht löslich in Alcohol und Aether, ebenso in Natronlauge, woraus Salzsäure es unverändert wieder abscheidet. Mit gesättigter Natronlösung zusammengerieben, erstarrt es zu einer schuppigen, blendend weißen Krystallmasse von Natriumäthylat des Resorcins, das sich leider beim Abpressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen im luftleeren Raum schon zersetzte, so daß an eine Analyse nicht zu denken war.

Um eine beständige, feste Verbindung zu erhalten,

wurden Proben von Monoäthylresorcin mit Eisessig, mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid in geschlossenen Glasröhren mehrere Stunden auf 100° erhitzt, aber es bildeten sich bei allen drei Versuchen nur harzige, auch aus Alcohol und Aether nicht krystallinisch ausfallende Producte. Um sicher zu sein, daß der untersuchte Körper nicht etwa ein Isomeres des sauren Resorcinäthers mit einer Aethylgruppe im Kerne sei, erhitzte ich eine Probe davon mit concentrirter Salzsäure im Schießofen auf 180°. Daß dabei nicht einfach Resorcin gebildet wurde — das, mit Wasser ausgezogen, mir die Violettfärbung mit Eisenchlorid hätte geben müssen, die ausblieb — konnte mir nicht auffallen, denn auch das Diäthylresorcin bildet weder beim Erhitzen mit Natron noch mit Jodwasserstoffsäure Resorcin,[12] sondern einen fluorescirenden Farbstoff. Da ich aber in der erkalteten Röhre ganz dieselben Producte, vor Allem denselben in Alcalien hochrothen, fluorescirenden Körper fand, der bei Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers oder der Chlorwasserstoffsäure auf das Resorcin selber entsteht, so ließ sich aus dem Versuche indirect schließen, daß sich als Zwischenstadium Resorcin momentan gebildet hatte, das aber von der Salzsäure sofort weiter modificirt worden war. Mit andern Worten: die Aethylgruppe war nicht in den Kern eingetreten — denn das höhere Homologe des Resorcins wäre nicht wieder in dieses zurückgeführt worden — sondern sie war an eine der Hydroxylgruppen gekettet gewesen, so daß dem Monoäthylresorcin wirklich die Formel zukömmt:

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ CO_2H_5 \end{matrix} .$$

[12] Annal. 164, S. 122.