Ferner erwähnte ich S. 36, daß die zwei γ -Kohlenstoffatome des Anthracens mit Chlor keine Additionen eingehen, wohl aber diejenigen des Phenanthrens.

Dies ist gleichfalls nicht richtig, wie aus der Literatur zu ersehen ist. In beiden Fällen findet dort Addition von Halogenen statt. Die anderen an dieser Stelle angeführten Beispiele haben aber jedenfalls noch Beweiskraft genug, um zu zeigen, daß sich die γ -Kohlenstoffatome des Anthracens noch in einem ausgesprocheneren aromatischen Zustande befinden, als es beim Phenanthren der Fall ist.

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde und Chlorhydrine des Hexylens und Tetramethyläthylens;

von

K. Krassusky und L. Duda.

Die Untersuchung der Wirkung des Ammoniaks auf die Oxyde des Hexylens und Tetramethyläthylens bietet ein doppeltes Interesse. Erstens sind die α -Oxyamine, deren Entstehung man bei der Reaktion voraussetzt, im allgemeinen wenig bekannte Verbindungen. Dank der Synthesen Paals und Weidenkaffs¹⁾, nach welchen aus Estern der Amidosäuren und organischen Verbindungen α -Oxyamine entstehen, wurden die letzteren ziemlich ausführlich in den letzten Jahren beschrieben. Vor einigen Jahren, als einer von uns die Untersuchungen über die Wirkungen des Ammoniaks auf organische α -Oxyde anstellte, waren bloß einige α -Oxamine bekannt, vollkommen aber nur eins, von Ludwig Knorr²⁾ aus dem Äthylenoxyd und Ammoniak dargestellt. Zweitens

¹⁾ Ber. 39, 4344.

²⁾ Ber. 30, 909.

war es von großem Interesse, die Reaktionsfähigkeit zwischen den Oxyden des Hexylens und Tetramethyläthylens mit Ammoniak zu vergleichen, besonders in Anbetracht dessen, daß die Reaktion zwischen den Oxyden des Äthylens und Ammoniaks nach Würtz¹⁾ und Knorr²⁾ schon bei niedriger Temperatur unter Wärmeentwicklung sehr energisch verläuft. Das Trimethylenäthylenoxyd reagierte dagegen nach Krassusky und Riger³⁾ bei Zimmertemperatur langsamer und mußte bis 100° erwärmt werden, um daraus das entsprechende Oxamin zu erhalten, d. h. es trat die reciproke Erscheinung von dem ein, was von der Additionsfähigkeit des Wassers zu α -Oxyden bekannt ist.

Äthylenoxyd addiert bei Zimmertemperatur Wasser sehr träge, und zur Bildung des Glycols ist es notwendig, es mit Wasser auf 100° zu erwärmen; Trimethyläthylenoxyd dagegen reagiert bei Zimmertemperatur mit Wasser unter Bildung von Glycol und unter Wärmeentwicklung leicht.

Diese Tatsachen führen zur Aufstellung der Hypothese, daß die Additionsfähigkeit des Ammoniaks zu α -Oxyden entweder von der Struktur derselben abhängt und im umgekehrten Sinne vor sich geht, wie dies Eltekoff⁴⁾ für Wasseraddition zu α -Oxyden feststellte, oder daß die Struktur der α -Oxyde einen geringeren Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak ausübt. Einen bedeutenderen Einfluß dagegen auf die obenerwähnte Reaktion muß man der Größe des Moleküls zuschreiben.

Die letztere Ansicht wird durch das Demjanoffsche⁵⁾ Verfahren zur Darstellung von Tetramethylenoxamin aus der wäßrigen Ammoniaklösung und Tetramethyläthylenoxyd unterstützt. Nach diesem Verfahren wurde 1 Teil Tetramethyläthylenoxyd mit 15 Volumenteilen konzentrierter Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man

¹⁾ Ann. Chem. 114, 51.

²⁾ Ber. 30, 910.

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 39, 460.

⁴⁾ Ber. 16, 395.

⁵⁾ Doktorarbeit „Über die Wirkung von Salpetersäureanhydrid und Untersalpetersäure auf Alkylene“, Moskau 1899, S. 48; Chem. Centr. 70, 1064.

sieht also, daß auch Tetramethyläthylenoxyd, das die größte Additionsfähigkeit zu Wasser besitzt, mit Ammoniak träger als Äthylen- und Trimethyläthylenoxyd reagiert. Der Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Hexylenoxydes (erhalten aus Mannit) und Tetramethyläthylenoxydes mit Ammoniak kann ein wertvolles Material zur Erklärung der aufgestellten Frage geben, da bei gleichem Molekulargewicht das erste von ihnen den Sauerstoff an zwei sekundäre Kohlenstoffatome, das zweite an zwei tertiäre gebunden enthält.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Oxyd und das Chlorhydrin des Hexylens.

Darstellung und Reinigung des Hexylenoxydes.

Zur Reaktion wurde ein aus Mannit dargestelltes Hexylen verwendet. Das Hexylen wurde über Natrium bei $67,5^{\circ}$ — $68,5^{\circ}$ destilliert. Die Addition von unterchloriger Säure wurde im Entstehungsmoment der letzteren aus Natriumhypochlorit und Essigsäure¹⁾ bewerkstelligt. Zu diesem Zwecke wurde 1 Kilo gramm Chlorkalk unter Kühlung des Kolbens mit 3 Liter Wasser übergossen und unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Alsdann wurden ca. 2,5 Liter gesättigter Sodalösung hinzugefügt. Beim Zusatz derselben wurde die Flüssigkeit in kleinen Portionen häufig mit Sodalösung geprüft, um einen Überschuß von Soda zu vermeiden und um einen vollständigen Niederschlag von Calciumcarbonat zu erzielen. Wurde der Brei zu dick, so wurde er noch mit einem Liter Wasser verdünnt, gut umgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hatte; die alsdann filtrierte Lösung wurde titriert. Die erhaltene Natriumhypochloritlösung enthielt 2—4% unterchloriger Säure. Von der Essigsäure wurde mehr als die theoretische Menge angewandt. Die Reaktion führte man in einer Stöpselflasche aus, in welche man Eis, Essigsäure, Hexylen und Natriumhypochloritlösung in kleinen Portionen einbrachte. Der etwaige Überschuß von unterchloriger Säure wurde durch Natriumbisulfit zersetzt. Das auf diese Weise erhaltene Chlorhydrin des Hexylens wurde unmittelbar in Oxyd

¹⁾ Wagner und Slavinski, Ber. 32, 2064.

übergeführt und zwar durch Zusatz von überschüssiger Pottasche und Ätzkali zu dem Reaktionsprodukte und durch Destillation mit Wasserdampf. Diese wurde so lange fortgesetzt, bis die letzten Öltropfen mit Wasserdampf übergegangen waren. Nach Sättigung der Destillate mit kohlensaurem Kali wurde die so entstandene obere Schicht von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und über Ätzkali nochmals destilliert. Aus 83 g Hexylen wurden 62 g dieses Hexylenoxydes vom Siedepunkt 105° — 115° erhalten. Da das Präparat nicht vollständig rein war, indem es ein gewisses Quantum Hexylen und ungesättigte Chlorverbindungen enthielt, auch durch fraktionierte Destillation nicht rein zu erhalten war, führten wir¹⁾ die Reinigung mit 1 prozent. Permanganatlösung durch, welche auf reines Hexylenoxyd nicht einwirkt. Zur Reinigung desselben gaben wir Permanganat bis zur violetten Färbung der Flüssigkeit hinzu. Bei einem Versuche haben wir z. B. aus 40 g Hexylenoxyd vom Siedepunkt 107° — 112° etwa 30 g eines bei 109° — 110° siedenden Produktes erhalten. In dem so gereinigten Hexylenoxyd wurde Chlor mittelst der Beilsteinschen Probe nicht nachgewiesen, während das durch die fraktionierte Destillation gereinigte Präparat immer Chlorverbindungen enthielt.²⁾

Addition des Ammoniaks an Hexylenoxyd.

Hexylenoxyd reagiert mit einer wäßrigen Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur sehr langsam. Das Volumen des in einer zugeschmolzenen Röhre befindlichen Hexylenoxyds mit 3 Volumen 33 prozent. Ammoniak erleidet selbst nach einigen Monaten keine Änderung. Eine bemerkbare Reaktion tritt beim Erwärmen der Röhre auf 45° im Laufe von 60 Stunden auch nicht ein, d. h. die obere Schicht des sich über der ammoniakalischen Lösung befindlichen Hexylenoxydes behält

¹⁾ Journ. Russ. phys. chem. Gesellsch. 36, 1124.

²⁾ Dieses Verfahren ist auch zur Reinigung von anderen sich nicht sehr rasch mit Wasser verbindenden α -Oxyden anwendbar, z. B. Trimethyläthylenoxyd läßt sich, obwohl eine Verminderung der Ausbeute eintritt, in dieser Weise reinigen. Um also den Verlust des Körpers zu vermeiden, ist es empfehlenswert, die Reinigung unter guter Kühlung, z. B. durch Zusatz von Eis, durchzuführen.

ihr ursprüngliches Volumen. Nach dem Erwärmen der Röhre auf 100° während 5—6 Stunden verschwindet die Schicht des Hexylenoxydes und statt ihrer entsteht eine untere gelbliche Schicht, die nach kurzem Erwärmen mit der ammoniakalischen Flüssigkeit eine homogene Lösung bildet. Beim Öffnen der Röhre war ein geringer Druck bemerkbar. Die Isolierung des Oxyamins kann man auf zweierlei Weise ausführen: entweder durch Sättigung der Flüssigkeit mit Ätzkali, wobei das Oxamin nach oben geht und nach dem Trocknen mit Ätzkali destilliert wird, oder es wird das Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert. Das erste Verfahren ist einfacher, aber die Ausbeute dabei kleiner. Aus 24 g Hexylenoxyd wurden im ersten Falle nach der ersten Destillation 22,5 g Oxyamin vom Siedepunkt 180° — 200° gewonnen. Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten: I. 180° — 188° : 1,5 g. II. 188° — 192° : 17 g. III. 192° — 200° : 3 g. Die Fraktion 188° — 192° geht bei der dritten Destillation unter einem Druck von 750 mm bei $189,5^{\circ}$ — $190,5^{\circ}$ über. Diese Temperatur soll man also als den Siedepunkt des Oxyamins des Hexylens betrachten. Die Ausbeute beträgt über 60% der theoretischen.

Die Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben folgende Resultate:

1. 0,2535 g des Körpers gaben 26,1 ccm Stickstoff bei 11° und 756 mm Druck.
2. 0,2584 g des Körpers gaben 27 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Druck.

Berechnet für

11,96

Gefunden:

1. 2.

12,21 12,12 %.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes gab folgende Ergebnisse:

Gewicht des Wassers bei 0° = 3,0137, bei 20° = 3,009.

Gewicht des Oxamins bei 0° = 2,7979, bei 20° = 2,7505.

Hieraus $D^{\circ}_{20} = 0,9283$,

$D^{20}_{20} = 0,9141$.

Das Oxyamin des Hexylens stellt eine dicke Flüssigkeit von schwachem, angenehmem, aber an das Amin wenig erinnerndem Geruch vor. Es besitzt basische Eigenschaften, d. h. es färbt Lackmus blau und bildet mit Säuren Salze. In Wasser löst es sich in allen Verhältnissen unter Wärmeentwicklung auf. Beim Ausfällen im Wasser wurde bemerkt, daß ein Überschuß desselben die ursprünglich klare Flüssigkeit trübt, was wahrscheinlich durch die Anwesenheit eines fremden

Körpers verursacht wird. Um ein reines Amin zu erhalten, wurde bei einem Versuche dasselbe nicht mittels Ätzkali ausgeschieden, sondern das Wasser unter vermindertem Drucke abdestilliert; aber auch auf diese Weise gewonnenes Amin besaß den Siedepunkt $189,5^{\circ}$ — $190,5^{\circ}$ und beim Auflösen in Wasser bildete es eine schwache Trübung. Hier betrug die Ausbeute 70% der theoretischen.

Chlorplatinat und das Chlorhydrat des Hexylenoxyamins wurden als sirupöse Flüssigkeiten erhalten und konnten deshalb nicht gereinigt werden. — Das kohlensaure Salz erstarrt zu einer glasigen Masse.

Die über 200° übergehenden Fraktionen des Oxyamins wurden gesammelt, und nach der Destillation unter vermindertem Druck besaßen sie beim Atmosphärendruck einen Siedepunkt von 260° — 280° . Die Menge der oben erwähnten Fraktion betrug 2 g, was einer Ausbeute von weniger als 6% der theoretischen entspricht.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate.

1. 0,6034 g Oxyamin gaben 39,8 ccm Stickstoff bei 18° und 752 mm Druck.
2. 0,4107 g Oxyamin gaben 26,4 ccm Stickstoff bei 18° und 752 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{12}H_{27}O_2N$:		1. 2.
N	6,45	7,54	7,35 %.

Die Analyse zeigt also, daß diese Fraktion sekundäres Dioxyamin $(C_6H_{13}O)_2NH$ und eine gewisse Menge Hexylenmonooxyamin enthält. Die nähere Untersuchung des Dioxyamins wurde infolge des Materialmangels nicht vorgenommen.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorhydrin des Hexylens.

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorhydrin des Hexylens entsteht Oxyamin, identisch mit dem, welches man aus Hexylenoxyd in oben beschriebener Weise hergestellt hat. Das Chlorhydrin, erhalten aus unterchloriger Säure und Hexylen, vom Siedep. 170° — 175° , reagiert mit wäßriger Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur nicht. 12 g des Chlorhydrins wurden mit 4 Vol. 33prozent. Ammoniak in einer Röhre ein-

geschmolzen. Das Volumen des Chlorhydrins blieb trotz des häufigen Schüttelns auch nach langem Stehen konstant. Beim Erwärmen der Röhre im Wasserbade auf 45° im Laufe von 60 Stunden entstand aus der unteren Schicht des Chlorhydrins eine obere ölige leichtbewegliche, die von der wäßrigen Lösung getrennt, mit Wasser ausgewaschen, mit Pottasche getrocknet und destilliert wurde. Nach dieser Operation wurden 3 g Hexylenoxyd vom Siedep. 109° — 112° und etwa 2,2 g Chlorhydrin, das nicht in Reaktion getreten war, erhalten. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit wurden etwa 1,5 g des Oxyamins des Hexylens vom Siedep. 190° durch Sättigen mit Ätzkali ausgeschieden. Auf Grund dieses Versuchs sollte man annehmen, daß bei der Reaktion aus wäßriger Ammoniaklösung und Chlorhydrin zuerst als Zwischenprodukt Hexylenoxyd und dann erst Oxyamin entsteht. Eine ähnliche Erscheinung hat schon einer von uns bei der Einwirkung von wäßriger Ammoniaklösung auf das Chlorhydrin des Trimethyläthylens¹⁾ bemerkt, wobei die Bildung des Oxyds schon bei Zimmertemperatur stattfindet. Zur Darstellung von Oxyamin aus Chlorhydrin des Hexylens haben wir in einer Röhre 15 g Chlorhydrin des Hexylens vom Siedep. 170° — 175° mit 60 ccm 33 procent. Ammoniak eingeschmolzen und während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die Isolierung des Oxyamins wurde in oben beschriebener Weise mit Ätzkali durchgeführt. Nach der ersten Destillation erhielten wir 9,2 g Oxyamin des Hexylens vom Siedep. 180° — 200° , von dem bei der zweiten Destillation 5 g bei 189° — 192° übergingen. Oxyamin, erhalten aus Chlorhydrin, war weniger rein, als das aus dem Oxyd gewonnene. Die Beilsteinsche Reaktion zeigte die Anwesenheit von Chlor. Beim Auflösen in Wasser kam eine Trübung zum Vorschein, die sowohl beim Überschuß von Wasser, als auch beim Zusatz einer geringen Menge von Alkohol gänzlich verschwand.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab folgende Resultate:

Gewicht des Wassers	bei 0°	= 3,0137.
Gewicht des Wassers	bei 20°	= 3,00915.
Gewicht des Oxyamins	bei 0°	= 2,8047.
Gewicht des Oxyamins	bei 20°	= 2,7585.

Daraus: $D^{\circ}_{10} = 0,9306.$ $D^{20}_{20} = 0,9167.$

¹⁾ Journ. Russ. phys. chem. Ges. 39, 460.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oxyamin des Hexylens.

Um uns zu überzeugen, ob tatsächlich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Hexylenoxyd α -Oxyamin entsteht, ließen wir auf das Produkt der erwähnten Reaktion salpetrige Säure einwirken. Zu einer Mischung von 6 g Oxyamin des Hexylens vom Siedep. 189° — 192° und einer Lösung von Natriumnitrit (5 g:10 ccm) wurden unter häufigem Umschütteln 5 g Eisessig in verdünnter wäßriger Lösung hinzugegeben. Nach 48 Stunden hatte sich eine bewegliche, ölige, braunrote Schicht abgeschieden, welche von der wäßrigen Lösung getrennt wurde. Letzterer wurde mittels Äther der Rest des Oxyamins entzogen und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückgebliebene Öl der Hauptmenge zugegeben, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und destilliert. Das Destillat bestand aus 3 g eines Öles vom Siedep. 120° — 130° und 1 g vom Siedep. 130° — 240° . Die bei 120° — 130° übergehende Fraktion zeigte bei der zweiten Destillation den Siedep. 125° — 128° ; sie besaß einen dem Hexylenketon eigenartigen Geruch und bildete mit Semicarbazid eine krystallinische Verbindung, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 84° — 86° schmolz. Die nach der Reaktion übrig gebliebene wäßrige Lösung wurde mit Pottasche gesättigt und mehrere Male mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen desselben blieben noch einige Tropfen des unveränderten Oxyamins vom Siedep. 190° zurück. Auf diese Weise entstand als Hauptprodukt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oxyamin des Hexylens ein Keton, das ebenfalls beim Erwärmen des Hexylenglykols mit einer Säure gewonnen wird. Man muß annehmen, daß das bei der Reaktion entstandene Keton das Resultat der Einwirkung der Säure auf α -Hexylenglykol ist, welches bei der erwähnten Reaktion als Zwischenprodukt entsteht.

Einwirkung von Ammoniak auf das Oxyd und das Chlorhydrin des Tetramethyläthylens.

Darstellung von Tetramethyläthylen.

Tetramethyläthylen stellt man aus dem Äthylester der Isobuttersäure vom Siedep. 109° — 110° und aus Jodmagnesium-

methyl dar. Die so entstandene Verbindung wird mit Wasser zersetzt, wobei sich Dimethylisopropylcarbinol bildet. Bei der Destillation über wasserfreie Oxalsäure geht Dimethylisopropylcarbinol in Tetramethyläthylen über. Zur Reaktion wurden 118 g metallisches Magnesium, 690 g Jodmethyl und 276 g Isobuttersäureäthylester verwendet. Die Reaktion wurde in ätherischer Lösung ausgeführt und der Niederschlag nach dem Zersetzen der entstandenen Verbindungen in Gegenwart von Eis in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Die ätherische Schicht wurde von der wäßrigen Lösung getrennt und die letztere mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten, mit Pottasche getrockneten ätherischen Flüssigkeiten wurde nach Verdampfen des Äthers Dimethylisopropylcarbinol erhalten. Das durch zweimalige Destillation des Dimethylisopropylcarbinols über wasserfreie Oxalsäure erhaltene Tetramethyläthylen besaß nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und mehrmaliger Destillation den Siedepunkt 50° — 80° . Der Grund der weiten Siedepunktgrenzen lag in der Anwesenheit des Äthers und hochsiedender Produkte, welche das auf oben beschriebene Weise erhaltene Dimethylisopropylcarbinol gewöhnlich begleiten. Diese Beimengungen konnten jedoch keinen Einfluß auf die Reinheit des von dem oben erwähnten Kohlenwasserstoff herstammenden Oxydes haben, da sie nach weiteren Reaktionen, d. h. nach der Addition von unterchloriger Säure, Zersetzung mit Ätzkali und nach der fraktionierten Destillation wegfielen. Außer den angegebenen Verunreinigungen mußte unser Kohlenwasserstoff noch eine gewisse Beimengung eines anderen Kohlenwasserstoffs von folgender Struktur:

besitzen, worauf einer von uns schon früher hingewiesen hat.¹⁾ Letzterer konnte trotz weiterer Manipulationen in folgender Form:

¹⁾ Journ. Russ. phys. chem. Ges. 33, 367.

in Oxyd übergehen, und deshalb ist es möglich, daß unser Tetramethyläthylenoxyd trotz des richtigen Siedepunktes auch dieses Oxyd enthielt. Die Addition von unterchloriger Säure wurde im allgemeinen so wie beim Hexylen ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß das Tetramethyläthylen mit dem fünffachen Volumen Äther verdünnt und der Überschuß von unterchloriger Säure sorgfältig vermieden wurde. Chlorhydrin wurde aus den mit Soda neutralisierten und mit Kochsalz gesättigten Reaktionsprodukten mit Äther extrahiert. Als das beste Verfahren zum Umkristallisieren des flüchtigen Chlorhydrins erwies sich das Einblasen von einem mäßigen Luftstrom in die ätherische Lösung, welche sich in einer Kristallisationschale befand. Die Kristallisation durch freies Verdampfen der ätherischen Lösung oder unter vermindertem Druck ergab eine geringere Ausbeute an Chlorhydrin. Tetramethyläthylenoxyd wurde mittels zweimaliger Destillation des Chlorhydrins über pulverigem Ätzkali gewonnen. Bei der Destillation mit Dephlegmator wurden aus den erhaltenen 50 g vom Siedep. 90°—96° folgende Fraktionen erhalten:

1.	2.	3.
90°—92° 10 g.	92°—93° 22 g.	93°—95° 12 g bei 752 mm Druck.

Addition von Ammoniak zu Tetramethyläthylenoxyd.

Tetramethyläthylenoxyd verbindet sich mit wäßriger Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur nicht. Beim Stehen mit 33 prozent. Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre wurde selbst nach einigen Monaten keine Volumenänderung der Schicht des Tetramethyläthylenoxydes bemerkt. Die vollständige Verbindung des Tetramethyläthylenoxydes mit Ammoniak geht bei 100° nur in dem Falle vor sich, wenn auf 1 Volumen des Oxydes 10 Volumen 33 prozent. wäßrige Ammoniaklösung kommen und wenn das Erwärmen 10 Stunden lang andauert. Die homogene farblose Flüssigkeit und die Löslichkeit derselben im Ammoniakwasser wurden als Kennzeichen der vollständigen Verbindung der reagierenden Körper betrachtet. Die Ausscheidung des Oxyamins wurde durch Sättigen mit Ätzkali in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Die Versuche, das Oxyamin von der wäßrigen Flüssigkeit durch das Abdestillieren der letzteren unter vermindertem Drucke zu trennen, ergaben

eine geringere Ausbeute an Oxyamin, weil ein Teil desselben mit dem Wasser ins Destillat überging. Mit Ätzkali aus-
geschiedenes und getrocknetes Oxyamin besaß einen Siedepunkt
von 160° — 164° , nach zweimaliger Destillation 162° — 164° bei
einem Drucke von 756 mm. Die Ausbeute betrug 67% der
Theorie. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

1. 0,2635 g Oxyamin gaben 27,8 ccm Stickstoff bei 17° und 759 mm Druck.
2. 0,2914 g Oxyamin gaben 30,7 ccm Stickstoff bei 18° und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_6H_{15}ON$:	1. 2.
N	11,96	12,22 12,15 %.

Bestimmung des spezifischen Gewichts:

Gewicht des Wassers bei 0° = 3,0122.

Gewicht des Wassers bei 20° = 3,0054.

Gewicht des Oxyamins bei 0° = 2,81185.

Gewicht des Oxyamins bei 20° = 2,7578.

Daraus: $D\%$ = 0,9335.

D^{20}_{20} = 0,9176.

Tetramethyläthoxylamin (Tetramethyläthanolamin) ist eine
dicke farblose Flüssigkeit von einem den Aminen eigenartigen
Geruche. Es zieht Luftfeuchtigkeit unter Bildung des Hydrats
und Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Salz an.
Die Salze des Tetramethyläthoxylamins wie Chlorplatinat, Aurat
und andere wurden schon von N. Demjanoff¹⁾ untersucht. Die
von uns bestimmten Schmelzpunkte des Oxyamins stimmten
mit den von Demjanoff gefundenen nicht überein. Der
Schmelzpunkt des Oxyamins liegt zwischen 0° und $+2^{\circ}$, wäh-
rend Demjanoff $+10^{\circ}$ angibt; dieser Unterschied von Schmelz-
temperaturen kann in einer Neigung zur Bildung des Hydrats
Erklärung finden, was Demjanoff nicht in Betracht zog. Bei
der Destillation der wäßrigen Lösung von Oxyaminen geht das
Wasser zuerst in die Vorlage über, dann erstarrt das Hydrat
desselben in der Kühlröhre und endlich geht das flüssige Amin
über. Bei der Destillation des nicht vollständig wasserfreien
Oxyamins bekommt man in erster Fraktion einen kristallinen
Körper. Die nähere Untersuchung hat erwiesen, daß dieser
Körper Tetramethyläthoxylaminhydrat ist.

¹⁾ Dissert. S. 45; Chem. Centralbl. 70, 1064.

Untersuchung des Tetramethyläthoxylaminhydrats.

Daß die kristallinische Masse wirklich das Hydrat ist, wurde durch folgende Versuche festgestellt.

1. Die Kristalle von Oxyamin bilden in Berührung mit einem Stückchen Ätzkali eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit.
2. Beim Trocknen im Exsikkator über Ätzkali gehen die Kristalle des Hydrats in den flüssigen Zustand über.
3. Flüssiges Oxyamin verwandelt sich bei Berührung der feuchten Luft in einen kristallinischen Körper.
4. Die Mischung des Oxyamins mit der zweifachen Menge Wasser erwärmt sich zuerst, bildet alsdann kleine Kristalle und erstarrt schließlich zu einer Masse.

Das auf beschriebene Weise erhaltene Hydrat schmilzt bei 30° — 32° . Ein geringer Gehalt von Wasser erhöht bedeutend die Schmelztemperatur des Oxyamins; in einem Versuche zeigte z. B. das nicht vollkommen wasserfreie Oxyamin einen Schmelzpunkt von 10° . Die Analyse des Präparates ergab dennoch eine Stickstoffmenge, welche dem reinen Oxyamin vollkommen entspricht.

0,2141 g gaben 22 ccm Stickstoff bei 12° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{18}ON$:	Gefunden:
N	11,96	11,92 %.

Die Kristalle des Hydrats besitzen die Form viereckiger Täfelchen, die sich am Rande der Kristallisationsschale sammeln, wenn man das Oxyamin in einem mit Wasser gefüllten Exsikkator einige Zeit stehen läßt. Bei der Bestimmung des Kristallisationswassers wurde bemerkt, daß das Oxyamin mit 1, mit 2, mit 3 usw. Mol. Wasser Kristalle bildet, die sich schwer abpressen lassen. Bei der Mischung des Oxyamins mit 6 Mol. Wasser entstehen gut abpreßbare, fast trockene Kristalle.

Die N-Bestimmung in diesem Hydrat ergab folgende Resultate:

1. 0,447 g des Hydrats gaben 25,7 ccm Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck.
2. 0,5617 g des Hydrats gaben 31,3 ccm Stickstoff bei 18° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_6H_{18}ON \cdot 6H_2O$:	1. 2.
N	6,22	6,45 6,38 %.

Ein Hydrat mit $5H_2O$ soll 6,76 % N enthalten, Hydrat mit $7H_2O$ 5,76 % N. Daraus folgt, daß das Hydrat des Tetra-

methyläthoxylamins 6 Mol. Wasser enthält. Die Titration des Hydrats mit $\frac{1}{10}$ -Norm. H_2SO_4 unter Anwendung von Lackmus zeigte, daß das Hydrat mehr als $6\text{H}_2\text{O}$ und weniger als $7\text{H}_2\text{O}$ enthält. Das Hydrat des Tetramethyläthoxylamins ist mit dem des Pinakons analog, welches statt der NH_2 -Gruppe ein Hydroxyl enthält und mit 6 Mol. Wasser verbunden ist, besitzt es die Formel $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyläthoxylamin.

In eine Mischung von 5 g Tetramethyläthoxylamin mit 4 g im Wasser aufgelöstem Natriumnitrit wurde tropfenweise 5 g Essigsäure in verdünnter Form gefügt. Nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und häufigem Umschütteln der Flüssigkeit verschwand der Geruch des Amins und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildete sich eine ölige Schicht, welche den Geruch vom Pinakolin aufwies. Nach der Beendigung der N_2O_3 -Entwicklung wurde die Flüssigkeit mit Pottasche gesättigt, die obere ölige Schicht von der wäßrigen Lösung getrennt und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Die wäßrige Lösung wurde ihrerseits mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit der Hauptmenge der öligen Flüssigkeit zusammengemischt. Die Destillation ergab zwei Fraktionen: die eine in geringerer Menge siedete zwischen 100° — 110° , die andere größere zwischen 110° bis 170° . Die erste Fraktion vom Siedep. 100° — 110° von starkem Geruch nach Pinakolin wurde mit salzsaurem Hydroxylamin bei Anwesenheit von Soda behandelt. Das so gebildete, aus Wasser umkristallisierte Oxim schmolz bei 72° — 74° ; daraus folgt, daß in dieser Fraktion Pinakolin enthalten war. Wir vermuteten nicht in der zweiten Fraktion die Anwesenheit des Glycol, vielmehr waren wir der Meinung, daß die Fraktion hauptsächlich aus dem nicht in Reaktion getretenen Amin besteht, aus dem wir durch Hinzufügen von Salzsäure ein Salz zu bilden versuchten. Hierbei entstand ein Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser Kristalle lieferte, deren Form und Schmelzp. 45° — 46° keinen Zweifel ließen, daß wir Pinakonhydrat vor uns haben. Aus der wäßrigen Lösung des von dem Niederschlag abfiltrierten Hydrats des Pinakons wurde

eine geringe Menge eines weißen kristallinischen Körpers vom Schmelzp. 78° — 80° erhalten und gerade diese Temperatur entspricht dem Schmelzpunkte des Chlorhydrats des Tetramethyläthoxylamins. Daraus folgt, daß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyläthoxylamin Pinakon entsteht. Pinakolin bildet sich wahrscheinlich aus Pinakon durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das letztere.

Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorhydrin des Tetramethyläthylens.

3 g des aus Äther umkristallisierten und auf einem Tonteller getrockneten Monochlorhydrins des Tetramethyläthylens wurden mit 35 ccm 33 prozent. Ammoniaklösung in einer Röhre eingeschmolzen. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und häufigem Umschütteln verschwanden die Kristalle und auf der Oberfläche der Ammoniaklösung bildete sich eine leicht bewegliche ölige Schicht. Am nächsten Tage wurde die Röhre geöffnet, die ölige Schicht von der übrigen Lösung getrennt und destilliert. Der so erhaltene Körper siedet bei 90° — 95° , besitzt den Geruch von Tetramethyläthylenoxyd und giebt mit Wasser 1 g des Pinakonhydrats vom Schmelzpunkt 45° — 46° . Daraus folgt, daß als erstes Produkt der Einwirkung von wäßriger Ammoniaklösung auf das Chlorhydrin des Tetramethyläthylens das Oxyd des letzteren entsteht. Beim zweiten Versuche, wobei man die Röhre 24 Stunden lang auf 45° erwärmte, wurde dieselbe Verbindung erhalten und in der wäßrigen Flüssigkeit kein Tetramethyläthoxylamin gefunden, woraus folgt, daß das Tetramethyläthylenoxyd mit Ammoniak bei 45° nicht reagiert. Beim Erwärmen von 2 g Chlorhydrin des Tetramethyläthylens¹⁾ mit 25 ccm 33 prozent. Ammoniaklösung auf 100° während 8 Stunden bildete sich eine homogene Flüssigkeit, aus der durch Sättigen mit Ätzkali 0,5 g Tetramethyläthoxylamin vom Siedep. 160° — 164° erhalten wurde.

Die Analyse des Chloroplatinats gab folgendes Resultat.

Aus 0,2463 g Chloroplatinat wurden nach dem Glühen 0,0744 g Pt erhalten.

¹⁾ In diesem Falle wurde Chlorhydrin nicht aus dem Kohlenwasserstoff und unterchloriger Säure, sondern aus dem Oxyd, dessen ätherische Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt war, dargestellt.

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C_6H_{11}ONHCl)_2PtCl_4$:	
Pt	30,26	30,21 %.

Schluß.

Vergleicht man die Einwirkungen von Ammoniak auf die Oxyde des Hexylens und Tetramethyläthylens, so sieht man, daß beide Oxyde sehr schwer Ammoniak addieren, beim Erwärmen dagegen auf 100° erfolgt die Addition von Ammoniak, und zwar leichter bei Hexylenoxyd als bei Tetramethyläthylenoxyd, denn das erstere geht mit 3 Vol. Ammoniak vollständig in das Amin über, das zweite dagegen erst mit 10 Volumen; die Reaktion verläuft bei gleicher Temperatur bei Hexylenoxyd rascher als bei Tetramethyläthylenoxyd. In beiden Fällen beträgt die Ausbeute an primären α -Oxyaminen 60%—70%; die sekundären Amine entstehen in geringer Menge; von Hexylenoxyd etwa 6%, von Tetramethyläthylenoxyd noch viel weniger. Obgleich zur Reaktion wäßriges Ammoniak verwendet wurde und Tetramethyläthylenoxyd sich gierig mit Wasser verbindet, wurde die Anwesenheit von Glykolen in beiden Fällen nicht nachgewiesen. Die angegebenen Tatsachen erlauben, den Hauptreaktionsverlauf durch folgende Gleichungen auszudrücken:

Vergleicht man die Einwirkung des Ammoniaks mit der des Wassers auf die hier beschriebenen Oxyde, so ist leicht zu ersehen, daß die Struktur der letzteren keinen so großen Ein-

fluß auf die Additionsfähigkeit des Ammoniaks besitzt, wie dies Eltekoff¹⁾ und andere Chemiker beobachtet hatten. Tetramethyläthylenoxyd addiert Wasser schon bei Zimmertemperatur, während das Hexylenoxyd dies erst nach längerem Erhitzen über 120° tut, woraus folgende Schlüsse gezogen werden können:

1. Die Additionsfähigkeit des Ammoniaks an α -Oxyde hängt nicht in so hohem Grade von der Struktur der letzteren ab, wie dies bei der Addition des Wassers der Fall ist.

2. Die Additionsfähigkeit des Ammoniaks an α -Oxyde hängt von der Struktur der letzteren ab und ist der Additionsfähigkeit des Wassers an α -Oxyde gerade entgegengesetzt.

Als das erste Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorhydrin des Hexylens und Tetramethyläthylens entstehen ihre Oxyde und zwar bei einer Temperatur, wo eine merkliche Verbindung des Ammoniaks mit den Oxyden noch nicht stattfindet. Tetramethyläthylenoxyd bildet sich bei Zimmertemperatur schon in einer Stunde, Hexylenoxyd dagegen bei 45° erst nach 10 Stunden. Also kann man annehmen, daß bei der Bildung von α -Oxyaminen aus α -Monochlorhydrinen als Zwischenprodukt der Reaktion α -Oxyde entstehen, und daraus kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Hauptverlauf der Reaktion (vielleicht der einzige) geht bei der Entstehung von α -Oxyaminen aus α -Monochlorhydrinen durch Einwirkung des Ammoniaks über die Oxyde.

2. Der größte Teil der Masse (vielleicht der ganze) des aus α -Monochlorhydrin erhaltenen α -Oxyamins ist mit dem α -Oxyamin, das aus dem entsprechenden α -Oxyde gewonnen wird, identisch.

Warschau, Universität, September 1907.

¹⁾ Ber. 16, 395.