

Von den Salzen des Dimethyläthanolamins sind durch die Untersuchungen von Morley¹⁾, Ladenburg²⁾, Knorr³⁾ und Freund⁴⁾ das Chloroplatinat und Chloraurat bekannt geworden. Wir haben zur weiteren Charakterisirung das Pikrat und Pikrolonat⁵⁾ dargestellt.

Das Pikrat ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt aus Wasser in derben Nadeln, welche ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten. Das entwässerte Salz schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 96–97°.

0.3140 g Sbst.: 0.0092 g H₂O.

C₄H₁₁NO.C₆H₃N₃O₇ + 1/2 H₂O. Ber. H₂O 2.84. Gef. H₂O 2.92.

0.2524 g wasserfreie Sbst.: 39.8 ccm N (20°, 745 mm).

C₄H₁₁NO.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 17.60. Gef. N 17.70.

Das Pikrolonat eignet sich gut zur Identificirung der Base. Es ist ziemlich schwer löslich in verdünntem Alkohol und krystallisirt daraus in gelben Nadeln, welche unter Zersetzung bei ca. 197° schmelzen.

0.2470 g Sbst.: 41.4 ccm N (13°, 759 mm).

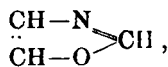
C₄H₁₁NO.C₁₀H₈O₅N₄. Ber. N 19.52. Gef. N 19.80.

515. Ludwig Knorr und Hermann Matthes: Synthese von Oxazolidinen durch Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine.

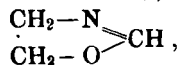
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingeg. am 1. Oct. 1901, mitgeth. in d. Sitzung am 14. October von Hrn. O. Diels.)

Derivate des Oxazols,



sind durch die Arbeiten von Blümlein⁶⁾, Lewy⁷⁾, Japp und Murray⁸⁾, E. Fischer⁹⁾ und Minovici¹⁰⁾, solche des Oxazolins,



durch die Untersuchungen Gabriel's¹¹⁾ und seiner Schüler bekannt geworden.

¹⁾ Morley, diese Berichte 13, 222 [1880].

²⁾ Ladenburg, diese Berichte 14, 2406 [1881].

³⁾ Knorr, diese Berichte 22, 1115 [1889].

⁴⁾ Freund, diese Berichte 30, 1388 [1897].

⁵⁾ Knorr, diese Berichte 30, 914 [1897]. ⁶⁾ Diese Berichte 17, 2578 [1884].

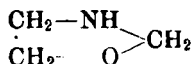
⁷⁾ Diese Berichte 20, 2576 [1887] und 21, 2195 [1888].

⁸⁾ Diese Berichte 26, Ref. 496 [1893].

⁹⁾ Diese Berichte 29, 205 [1896]. ¹⁰⁾ Diese Berichte 29, 2097 [1896].

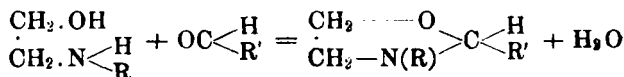
¹¹⁾ Diese Berichte 22, 2220 [1889]; 23, 2502 [1890]; 26, 2840 [1893]; 29, 2382 [1896]; 33, 2634 [1900].

Dagegen sind Abkömmlinge des Oxazolidins,



unseres Wissens bis jetzt nicht erhalten worden. Auch machen es die Erfahrungen von E. Fischer¹⁾ und Gabriel²⁾ unwahrscheinlich, dass es gelingen wird, Oxazolidine durch Reduction von Oxazolen oder Oxazolinen zu gewinnen.

Wir haben bei dem Studium der Hydraminbasen beobachtet, dass sich Oxazolidine leicht durch Einwirkung von Aldehyden³⁾ auf primäre oder secundäre Aethanolamine im Sinne der allgemeinen Gleichung



gewinnen lassen.

Auf diesem Wege konnten wir bis jetzt unter Verwendung von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Formaldehyd einerseits, Aethanolamin, Methyläthanolamin und Isobutyläthanolamin andererseits sechs Repräsentanten der Oxazolidine gewinnen.

Zur Darstellung dieser Basen empfiehlt es sich, äquivalente Mengen von Hydramin und Aldehyd in ätherischer Lösung über Pottasche einige Stunden zu kochen⁴⁾.

Nach dem Abtreiben des Aethers hinterbleiben stark alkalisch reagirende Oele, welche durch Destillation bei gewöhnlichem Druck leicht gereinigt werden können.

Die relativ niedrigen Siedepunkte und die leichte Spaltbarkeit dieser Basen lassen keinen Zweifel, dass ihre Bildung im Sinne der oben angeführten Gleichung erfolgt.

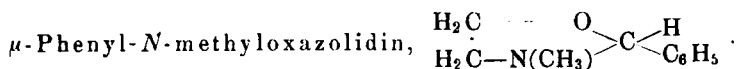
Die Oxazolidine sind, ihrer Constitution entsprechend, überaus unbeständig und erinnern in dieser Hinsicht an die Aldehydammoniake. Sie werden beim Schütteln mit Säuren, Alkalien oder Wasser leicht wieder in Aldehyde und Hydramine gespalten. Wegen dieser Unbeständigkeit ist es schwierig, Salze der Basen darzustellen. Wir mussten uns begnügen, in absolut ätherischer Lösung die Pikrate zu bereiten. Beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erhält man an ihrer Stelle die Pikrate der Hydramine.

¹⁾ Diese Berichte 29, 205 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2382 [1896].

³⁾ Complicirter scheint die Einwirkung der Ketone auf die Hydramine zu verlaufen. Es soll darüber an anderer Stelle Mittheilung gemacht werden.

⁴⁾ Die beständigen, insbesondere die aromatischen Abkömmlinge des Oxazolidins können auch durch directes Vermischen der Hydramine und Aldehyde erhalten werden.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Oxazolidine durch Oxydation in Oxazoline oder in Oxazole umzuwandeln. In Folge der leichten Zersetzlichkeit der Basen erhielten wir stets die Oxydationsproducte der betreffenden Componenten, z. B. aus dem μ -Phenyl-*N*-methyloxazolidin Benzoësäure und Sarkosin.



Vermischt man äquivalente Mengen Benzaldehyd und Methyläthanolamin, so erwärmt sich das Gemisch und trübt sich unter Abscheidung von Wasser.

Am bequemsten verfährt man in der Weise, dass man das Gemisch der beiden Componenten in ätherischer Lösung über Pottasche einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Der Aether hinterlässt fast reines Phenylmethyloxazolidin. Die Base siedet unter 746 mm Druck bei 240°. Aus 20 g Benzaldehyd wurden 24 g reine Base gewonnen.

Sie stellt ein fast farbloses, alkalisch reagirendes, dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch dar.

0.2549 g Sbst.: 0.6842 g CO₂, 0.1812 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 14.6 ccm N (12°, 748 mm).

C₁₀H₁₃NO. Ber. C 73.62, H 8.00, N 8.60.

Gef. » 73.20, » 7.90, » 8.90.

Das Pikrat des Phenylmethyloxazolidins fiel beim Vermischen kalter ätherischer Lösungen von Base und Pikrinsäure als Harz aus, das beim Reiben allmählich erstarrte. Es schmilzt unscharf bei 110° und verwandelt sich beim Umkrystallisiren in Methyläthanolamin-Pikrat vom Schmp. 149°.

0.2350 g Sbst.: 31 ccm N (10°, 750 mm).

C₁₀H₁₃NO.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 14.30. Gef. N 15.60.

Verwandlung des Phenylmethyloxazolidins in Benzoësäure und Sarkosin.

In schwefelsaurer Lösung mit überschüssiger Chromsäure oxydirt, liefert das Phenylmethyloxazolidin, wie oben bereits erwähnt wurde, Benzoësäure und Sarkosin.

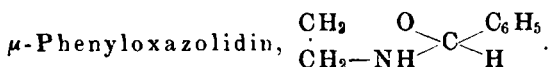
Die Benzoësäure wurde durch Ausschütteln mit Aether gesammelt.

Zur Isolirung des Sarkosins wurden Schwefelsäure und Chrom mittels Baryumcarbonat entfernt, das Filtrat mit Kupferoxyd gekocht und eingedampft.

Das hinterbleibende, tiefblau gefärbte Salz erwies sich als Sarkosinkupfer. Es wurde zur Analyse bei 105° getrocknet.

0.2765 g Sbst.: 0.0920 g CuO.

(C₃H₆NO₂)₂Cu. Ber. Cu 26.50. Gef. Cu 26.60.

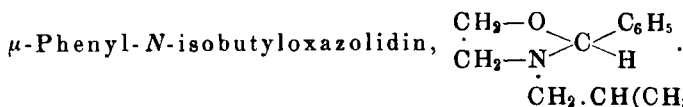


Die Base wird aus Benzaldehyd und Aethanolamin in guter Ausbeute als ein wenig gefärbtes, alkalisch reagirendes, stark riechendes Oel gewonnen. Sie siedet unter 748 mm Druck bei 284°.

0.2778 g Sbst.: 0.7342 g CO₂, 0.1852 g H₂O. — 0.2118 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 748 mm).

C₉H₁₁NO. Ber. C 72.5, H 7.40, N 9.40.

Gef. » 72.2, » 70.4, » 9.50.



5.3 g Benzaldehyd und 5.8 g Isobutyläthanolamin lieferten nach der oben beschriebenen Methode 8 g reines Phenylisobutyloxazolidin vom Sdp. 266—268° unter 754 mm Druck.

0.2608 g Sbst.: 0.7258 g CO₂, 0.2180 g H₂O. — 0.2178 g Sbst.: 13 ccm N (14°, 756 mm).

C₁₃H₁₉NO. Ber. C 76.10, H 9.30, N 6.80.

Gef. » 75.90, » 9.30, » 7.00.

Die Base ist ein fast farbloses, dickflüssiges Oel, das sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löst.

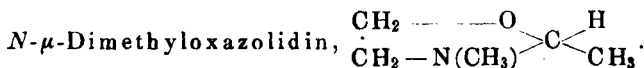
Es scheint durch Wasser und Alkalien etwas langsamer aufgespalten zu werden, als die übrigen von uns gewonnenen Oxazolidine.

Das Pikrat wurde in absolut-ätherischer Lösung als hellgelber Niederschlag erhalten. Schmp. ca. 110°.

0.2473 g Sbst.: 27.2 ccm N (14°, 756 mm).

C₁₃H₁₉NO.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 12.90. Gef. N 12.90.

Durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung, kann die Umwandlung des Salzes in Isobutyläthanolamin-Pikrat (Schmp. 115—117°) bewirkt werden.



Aus 3.7 g Methyläthanolamin und 2.2 g Acetaldehyd wurden nach der oben beschriebenen Methode 2.5 g Dimethyloxazolidin vom Sdp. 109° bei 758 mm Druck gewonnen.

0.1598 g Sbst.: 0.3477 g CO₂, 0.1596 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 14.6 ccm N (14°, 750 mm).

C₅H₁₁NO. Ber. C 59.40, H 10.90, N 13.90.

Gef. » 59.30, » 11.10, » 14.10.

Die Base erinnert in ihren physikalischen Eigenschaften sehr an das isomere Methylmorpholin. Sie stellt eine farblose, leicht bewegliche, alkalisch reagirende und stark riechende Flüssigkeit dar. Sie ist sehr leicht flüchtig mit Aetherdampf.

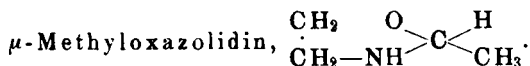
Beim längeren Aufbewahren verwandelt sie sich in ein braunes, zähflüssiges Polymerisationsproduct.

Das Pikrat, in absolut-ätherischer Lösung als dunkelgelber Niederschlag erhalten, schmilzt unscharf bei 75°.

0.1168 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 749 mm).

$C_5H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.00. Gef. N 17.00.

Erwärmen mit Alkohol bewirkt die Umwandlung in Methyläthanolamin-Pikrat. Schmp. 149°.



Die Base wurde in bekannter Weise aus äquivalenten Mengen Aethanolamin und Acetaldehyd in schlechter Ausbeute gewonnen.

Die Fraction 140—142° bei 748 mm Druck gab annähernd auf die Formel C_4H_9NO stimmende Zahlen.

0.2229 g Sbst.: 0.4402 g CO_2 , 0.2080 g H_2O . — 0.1913 g Sbst.: 26.8 ccm N (14°, 748 mm).

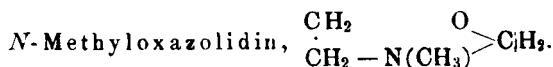
C_4H_9NO . Ber. C 55.17, H 10.30, N 16.10.

Gef. » 53.90, » 10.40, » 16.20.

Das μ -Methyloxazolidin ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, alkalisch reagirende Flüssigkeit von starkem Geruch. Es ist sehr flüchtig mit Aetherdämpfen.

Bei längerem Aufbewahren auch in zugeschmolzenen Gefäßen polymerisirt es sich zu einem dicken Oel.

Das in absolut-ätherischer Lösung bereitete Pikrat schmilzt unscharf bei 75° und verwandelt sich leicht in Aethanolamin-Pikrat. Schmp. 159°.



Zur Gewinnung dieser Base wurde eine ätherische Formaldehyd-Lösung, welche in 20 ccm 1 g Formaldehyd enthielt, mit der äquivalenten Menge Methyläthanolamin versetzt und mit Pottasche wiederholt durchgeschüttelt. Nach 12 Stdn. wurde filtrirt und der Aether-rückstand fractionirt.

Das Methyloxazolidin siedet unter 735 mm Druck bei 100°.

0.1424 g Sbst.: 0.2865 g CO_2 , 0.1318 g H_2O . — 0.1790 g Sbst.: 25.8 ccm N (25°, 742 mm).

C_4H_9NO . Ber. C 55.20, H 10.30, N 16.10.

Gef. » 54.90, » 10.30, » 15.70.

Die Ausbeute an Base war gering. Fünf Gewichtstheile Methyläthanolamin lieferten nur einen Gewichtstheil der reinen Base.

Das hellgelbe Pikrat, in der wiederholt beschriebenen Weise bereitet, schmilzt bei 152°.

0.2067 g Sbst.: 31.8 ccm N (16°, 745 mm).

$C_4H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.70. Gef. N 17.60.

516. Ludwig Knorr und Paul Rabe: Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Acetonylaceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingeg. am 1. October 1901; mitgetheilt in der Sitzung am 14. October von Hrn. O. Diels).

Vor einiger Zeit wurde in diesen Berichten eine Methode mitgetheilt¹⁾, nach welcher Diacetbernsteinsäureester äusserst glatt in Acetonylaceton übergeführt werden kann. Das Verhalten dieses nunmehr so leicht zugänglichen γ -Diketons wird im hiesigen Laboratorium nach verschiedenen Richtungen eingehend untersucht²⁾. Im Folgenden wollen wir in Kürze über die Einwirkung von Formaldehyd auf Acetonylaceton berichten.

Eine wässrige Lösung gleicher Moleküle Acetonylaceton und Formaldehyd erwärmt sich auf Zusatz von Natronlauge sehr rasch. Man trägt durch Kühlung dafür Sorge, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches sich zwischen 25° und 30° hält. Bei Anwendung von 114 g Acetonylaceton ist die Umsetzung nach Verlauf einer Viertelstunde bereits beendet. Man leitet nunmehr, um die Natronlauge abzustumpfen, in die Lösung Kohlensäure ein, setzt überschüssige concentrirte Soda-lösung hinzu und sammelt das ausgeschiedene Oel durch Extraction mit Aether. Die bei 150—225° übergehenden Antheile dieses Oeles enthalten, neben unverändertem Acetonylaceton, eine Verbindung $C_8H_{10}O_2$, welche sich im Gegensatz zum Acetonylaceton schwer in Wasser löst und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Man unterwirft deshalb die Fraction 150—225° einer zweimaligen Wasserdampfdistillation, nimmt dann das Oel in Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung mehrmals mit wenig Wasser durch und destillirt schliesslich die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung. Man erhält so eine schwach gelblich geärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruche, welche schwerer als Wasser ist und unter 745 mm Druck constant zwischen 200—201° (F. g. i. D.) siedet. Die Ausbeute betrug 16 g aus 114 g Acetonylaceton.

¹⁾ L. Knorr, diese Berichte 33, 1219 [1900].

²⁾ So z. B. hat Th. Gray aus Acetonylaceton und Oxalester den Acetonylaceton-di-oxalester erhalten, diese Berichte 33, 1220 [1900].