

100. Ludwig Knorr: Ueber den Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxyds an Ammoniak und Amine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. März.)

Bei Gelegenheit eines Versuches zur Darstellung des Oxäthylacetalamins wurde die Beobachtung gemacht, dass ganz wasserfreies, über Baryumoxyd getrocknetes Acetalamin mit Aethylenoxyd bei Zimmertemperatur nicht reagirt.

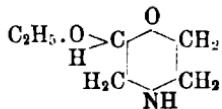
Ein Gemisch gleicher Moleküle beider Verbindungen liess sich nach ca. 20-stündigem Stehen bei ca. 12° durch fractionirte Destillation wieder vollkommen in Aethylenoxyd (Sdp. 15°) und Acetalamin (Sdp. 165°) zerlegen. Es war keine Spur eines höher siedenden Productes gebildet worden.

Bei Gegenwart von Wasser addirt sich das Acetalamin dagegen leicht an Aethylenoxyd.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Acetalamin, Aethylenoxyd und Wasser enthielt nach 10-stündigem Stehen bei 12° kein Aethylenoxyd mehr.

Die Reactionsmasse enthielt, neben Wasser und etwas unverändertem Acetalamin, als Hauptbestandtheil das Oxäthylacetalamin, welches bei der ersten Destillation unter Abspaltung von Alkohol etwa zwischen 200° und 300° überging.

Durch wiederholte Destillation konnte eine Base von der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$ gewonnen werden, welche bei Atmosphärendruck bei 253—255° übergeht und vermutlich als das cyclische Acetal

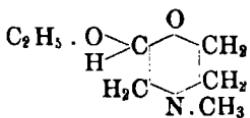


aufzufassen ist, welches man zweckmässig als 3-Aethoxymorpholin bezeichnen könnte.

Ich werde auf diese Verbindung, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

Diese Beobachtung veranlasste mich, den Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxydes an Basen an einer Reihe weiterer Beispiele zu prüfen.

Zunächst wurde festgestellt, dass auch das *Methylacetalamin* (Sdp. 167°), welches neben Methyldiacetalamin (Sdp. 220—222° bei 244 mm Druck) beim Erhitzen von Chloracetal und Methylaminlösung erhalten wird, sich an Aethylenoxyd nur bei Anwesenheit von Wasser addirt, wobei das Oxäthylacetalmethylamin resultirt, das bei der Destillation ebenfalls Alkohol abspaltet und in eine Base von der Zusammensetzung $C_7H_{15}NO_2$; vermutlich das cyclische Acetal



1-Methyl-3-Aethoxymorpholin,

übergeht.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 57.93, H 10.34, N 9.66.
Gef. » 57.43, » 10.76, » 9.72.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das Aethylenoxyd, das mit Ammoniak-, Methylamin- und Aethylamin-Lösungen unter explosionsartiger Heftigkeit reagirt¹⁾), auf trocknes Ammoniak oder die trocknen Amine garnicht oder nur äusserst träge einwirkt.

Eine Probe des Oxydes, welche während einiger Stunden mit sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas bei 0° und mässigem Ueberdruck in Berührung gewesen war, verflüchtigte sich nach dem Oeffnen des Apparates ohne Hinterlassung eines höher siedenden Rückstandes.

Es hatte also keine Einwirkung stattgefunden.

Ein Gemisch von Aethylenoxyd und Aethylamin, das einige Stunden im verschlossenen Gefäss bei Eiskühlung gestanden hatte, verflüchtigte sich vollkommen bei Zimmertemperatur.

Es waren also Hydramine auch nicht in Spuren gebildet worden.

Aehnliche Beobachtungen sind auf meine Veranlassung auch mit kohlenstoffreicheren Aminbasen von Herrn Dr. Matthes gemacht worden.

25 g *Diisobutylamin* (Sdp. 137—140°) und 8.5 g Aethylenoxyd wurden im Einschlussrohr einige Stunden auf 85° erhitzt.

Es hatten sich nach dieser Zeit keine höher siedenden Basen gebildet.

Darauf wurde dem gleichen Gemisch ein Molekül Wasser zugefügt. Nach einigen Tagen war die Addition der Componenten zu Aethanol-diisobutylamin bei Zimmertemperatur eingetreten.

Bei höherer Temperatur reagiren die Amine mit dem Aethylenoxyd auch bei Ausschluss von Wasser.

Die Addition erfolgt aber dann ziemlich träge.

25 g *Diamylamin* (Sdp. 186—190°) und 8.5 g Aethylenoxyd reagirten nicht bei mehrstündigem Erhitzen auf 85° .

Nach sechsständigem Erhitzen auf 150° konnten beim Ausfraktionieren 8 g Aethanol-diamylamin nachgewiesen werden.

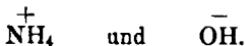
Dieser merkwürdige Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxyds an die Basen ist, im Lichte der Ionentheorie betrachtet, recht interessant.

¹⁾ Wurtz, Ann. d. Chem. 114, 52; Knorr, diese Berichte 30, 910; Knorr u. Matthes, diese Berichte 31, 1069; Knorr u. Schmidt, ebenda 1072.

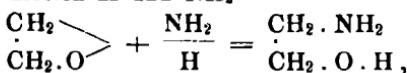
Da das Aethylenoxyd mit Wasser bei den gewählten Versuchstemperaturen nicht reagiert¹⁾, so muss der Einfluss des Wassers in seiner Wirkung auf die Basen gesucht werden.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass das Wasser als Lösungsmittel durch seine dissociirende Kraft die Addition der Basen an Aethylenoxyd vermittelt.

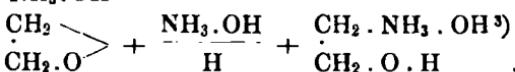
Das Ammoniak bildet nach der gebräuchlichen Annahme in wässriger Lösung die Ionen



Bei der Addition von Ammoniak mit Aethylenoxyd bei Gegenwart von Wasser vereinigt sich das Oxyd aber nicht²⁾ mit NH_4^+ und OH^- , sondern mit den Resten H und NH_2

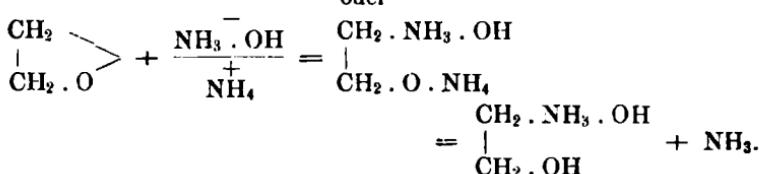
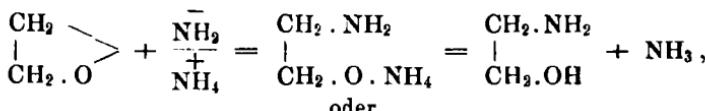


oder H und $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$



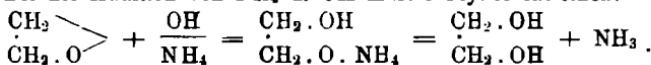
Da aber Wasserstoffionen in Ammoniaklösung nicht in grösserer Concentration vorhanden sein können als im Wasser, weil sie sich mit den Hydroxylionen der Ammoniaklösung vereinigen, so wird man zu der Annahme gedrängt, dass in Ammoniaklösungen, den positiven Ionen NH_4^+ nicht nur OH^- Ionen, sondern, wenn auch in untergeordneter Masse, auch die negativen Ionen NH_2^- oder $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}^-$ gegenüberstehen.

Die Bildung des Aethanolamins aus Aethylenoxyd und Ammoniak in wässriger Lösung würde dann durch die folgenden Gleichungen zu illustrieren sein:



¹⁾ Es hatte sich bei keinem der zahlreichen Versuche Glykol gebildet.

²⁾ Bei der Addition von NH_4^+ u. OH^- müsste Glykol entstehen:



³⁾ Das Verhalten des Aethanolamins bei der Destillation macht es wahrscheinlich, dass die Base bei niedriger Temperatur ebenso wie Aethylen diamin und Hydrazin ein Hydrat bildet (vgl. diese Berichte 30, 912).

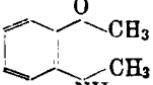
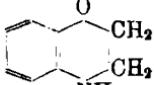
Zur Mittheilung dieser Ueberlegungen veranlasst mich der Wunsch, dass die hier angeführten Beobachtungen über den Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxyds an Ammoniak und Amine zu einem genaueren Studium der Ionenspaltung des Ammoniaks auf physikalisch-chemischem Wege Anregung geben möchten.

101. Ludwig Knorr: Ueber die Aufspaltung des Phenmorpholins durch erschöpfende Methylierung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]
(Eingegangen am 11. März.)

Ebenso wie das Morpholin¹⁾ dem Piperidin im gesammten Verhalten überaus ähnlich ist, so gleichen auch das Phenmorpholin und 1-Methylphenmorpholin, wie ich früher²⁾ bereits angedeutet habe, in ihrem chemischen Charakter vollkommen dem Tetrahydrochinolin und Kärolin. Gleich diesen³⁾ besitzen sie *die ausgesprochene Natur aromatischer Basen*.

Diese Analogie tritt deutlich hervor in den folgenden Tabellen, in denen die Methylderivate des Anisidins, welche von allen aromatischen Basen den Phenmorpholinen der Constitution nach am nächsten stehen, zum Vergleich dienen.

	 Methylanisidin	 Phenmorpholin
Reaction auf Lakmus	neutral	ebenso
Gegen Oxydationsmittel	sehr empfindlich	»
Eisenchlorid oder Chromsäurelösung färben die wässrige Lösung der Base		
Goldchloridlösung wird in der Kälte .	braunroth	»
Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme	reducirt	»
Die alkoholische Lösung färbt sich mit Benzochinon und Eisessig	reducirt	»
Combinirt sich mit Diazobenzolchlorid und Diazosulfanilsäure zu	bordeauxroth rothen Azofarbstoffen	tief kirschroth
Salpetrige Säure liefert	gelbes Nitrosamin	ebenso »

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 1.

²⁾ Diese Berichte 22, 2085, 2096.

³⁾ Königs und Feer, diese Berichte 18, 2389; Ziegler, diese Berichte 21, 862; Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 21.