

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.*

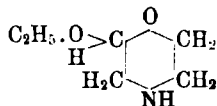
Ein Gemisch gleicher Moleküle beider Verbindungen liess sich nach ca. 20-stündigem Stehen bei ca. 12° durch fractionirte Destillation wieder vollkommen in Aethylenoxyd (Sdp. 15°) und Acetalamin (Sdp. 165°) zerlegen. Es war keine Spur eines höher siedenden Productes gebildet worden.

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 Reaktionsmasse 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 vermuthlich 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.

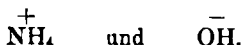
Diese Beobachtung veranlasste mich, *den Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxydes an Basen* an einer Reihe weiterer Beispiele zu prüfen.

Zunächst wurde festgestellt, dass auch das *Methylacetamin* (Sdp. 167°), welches neben Methylacetamin (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 Oxäthylacetalamin resultirt, das bei der Destillation ebenfalls Alkohol abspaltet und in eine Base von der Zusammensetzung $C_7H_{15}NO_2$; vermuthlich das cyclische Acetal

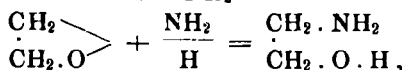
Da das Aethylenoxyd mit Wasser bei den gewählten Versuchstemperaturen nicht reagirt¹⁾, so muss der Einfluss des Wassers in seiner Wirkung auf die Basen gesucht werden.

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

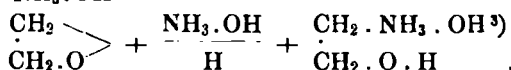
Das Ammoniak bildet nach der gebräuchlichen Annahme in wässriger Lösung die Ionen



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

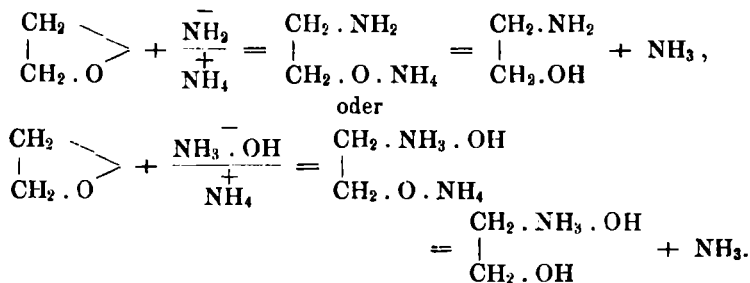


oder H und $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$



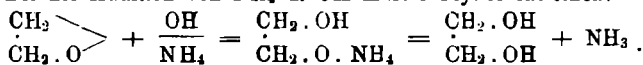
Da aber Wasserstoffionen in Ammoniaklösung nicht in grösserer Concentration vorhanden sein können als im Wasser, weil sie sich mit den Hydroxylionen der Ammoniaklösung vereinigen, so wird man zu der Annahme gedrängt, dass in Ammoniaklösungen, den positiven Ionen $\overset{+}{\text{NH}_4}$ nicht nur $\overset{-}{\text{OH}}$ Ionen, sondern, wenn auch in untergeordnetem 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 illustriren 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 Aethylendiamin 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.

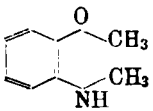
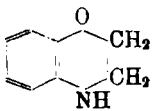
101. Ludwig Knorr: Ueber die Aufspaltung des Phenmorpholins durch erschöpfende Methylierung.

[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 Kaïrolin. 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	braunroth	»
Goldchloridlösung wird in der Kälte .	reducirt	»
Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme	reducirt	»
Die alkoholische Lösung färbt sich mit Benzochinon und Eisessig	bordeauxroth	tief kirschroth
Combinirt sich mit Diazobenzolchlorid und Diazosulfanilsäure zu	rothen Azofarbstoffen	ebenso
Salpetrige Säure liefert	gelbes Nitrosamin	»

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.