

104. Ludwig Knorr und Eduard Knorr: Ueber die Synthese von Propandiolaminen durch Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf das Glycid.

(Eingegangen am 16. März.)

Die Propandiolamine (Aminoglykole) sind als relativ schwer zugängliche Substanzen bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Am leichtesten kommt man zu den tertiären Basen, sogenannten Glykolinen¹⁾, welche bei der Einwirkung sekundärer Amine auf das Monochlorhydrin des Glycerins entstehen.

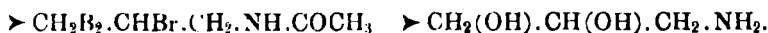
Nach den vorliegenden Literaturangaben²⁾ scheint diese Methode zur Gewinnung des 1-Aminopropandiols und der secundären Aminoglycole nicht brauchbar zu sein.

Chiari³⁾ hat deshalb zur Gewinnung des 1-Aminopropandiols kürzlich folgenden Weg eingeschlagen



Allylamin

Acetylallylamin



Acetyldibrompropylamin

Aminopropylenglykol

Die Methode gestaltet sich besonders deshalb sehr umständlich, weil die Trennung des Aminopropylenglykols von gleichzeitig gebildeter Bromwasserstoffsäure und Essigsäure etwa zehn Operationen⁴⁾ nothwendig macht.

Die schliesslich gewonnene Alkoholbase wird (S. 577) als ein *»äusserst hygroskopischer, zähflüssiger, nicht ohne Zersetzung destillirbarer Syrup, der noch eine schwach bräunlichgelbe Farbe besitzt«* beschrieben. Eine Analyse konnte nicht ausgeführt werden, *»weil eine vollständige Entfärbung der Base durch Thierkohle nicht zu erzielen war, und dieselbe trotz anhaltenden Trocknens im Vacuum ihrer Hygroskopicität wegen nicht von constantem Gewicht erhalten werden konnte.«* (S. 577.)

Chiari hat also das Aminopropandiol nicht in reinem Zustande in Händen gehabt und musste sich, obwohl er nach seiner eigenen Angabe (S. 572) *»leicht grössere Quantitäten des Aminoglykols gewinnen konnte«*, auf die Analyse des zerfliesslichen, aus Aetheralkohol krystallisirten Chloroplatinates und auf die Umwandlung in ein Aethylderivat und in Glycerin zur Charakterisirung seiner Base beschränken.

¹⁾ Roth, diese Berichte 15, 1150.

²⁾ Berthelot und Luca, Annales de Chimie et Physique (3) 52, 433. Hanriot, Annales de Chimie et Physique (5) 17, 94–96.

³⁾ Chiari, Monatsh. f. Ch. 19, 576.

⁴⁾ Monatsh. f. Ch. 19, 576–577.

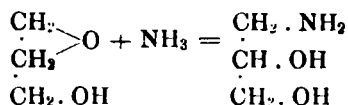
Die Angaben Chiari's lassen deutlich erkennen, dass die Eigenschaften des Aminopropandiols seiner Gewinnung auf dem geschilderten Wege grosse experimentelle Schwierigkeiten entgegenstellen.

Das isomere 2-Aminopropandiol ist von O. Piloty¹⁾ durch Reduction des Dioxyacetonoxims gewonnen worden.

Er vermochte zwar aus Mangel an Material die freie Base vorläufig²⁾ nicht wasserfrei zu erhalten, doch konnte er sie durch das Hydrochlorat, Sulfat und das gut krystallisirende Oxalat genügend charakterisiren.

Wie wir in Folgendem zeigen werden, gestattet die Methode zur Gewinnung von Alkoholbasen, welche L. Knorr kürzlich beschrieben hat, in ihrer Anwendung auf das Glycid die Darstellung des 1-Aminopropandiols und seiner secundären und tertiären Alkylderivate auf äusserst bequeme Weise.

Bei der Einwirkung von viel überschüssigem Ammoniak auf das Glycid entsteht nach unserer Beobachtung das 1-Aminopropandiol als Hauptreactionsproduct



und kann mühelos in analysenreinem Zustand, einfach durch Destillation der erhaltenen Lösung, also in einer einzigen Operation, gewonnen werden.

Als Nebenproducte entstehen Amino-di-propandiol und Amino-tri-propandiol, dicke zähe Oele, welche auch im Vacuum nicht destillirt werden können, auf deren Charakterisirung deshalb wegen der Schwierigkeit der Trennung und Reinigung vorläufig verzichtet wurde.

Die Menge dieser weniger interessanten Nebenproducte wird bei der Darstellung des Aminopropandiols zweckmässig durch Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Ammoniak verringert.

In gleicher Weise wie das Ammoniak reagiren auch die primären und secundären Amine mit dem Glycid unter vorwiegender Bildung von 1-Aminoglykolen.

Es wurden in dieser Weise die secundären Basen 1-Methylaminopropandiol und 1-Aethylaminopropandiol und die tertiären Basen 1-Dimethylaminopropandiol und 1-Diäthylaminopropandiol dargestellt.

Die bei der Gewinnung der secundären Glykolamine als Nebenproducte auftretenden tertiären Alkylamino-di-propandiole wurden ebenfalls wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die ihrer Reinigung entgegenstehen, vorläufig nicht untersucht.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1656, 2060.

²⁾ Nach einer gütigen Privatmittheilung ist es Herrn Piloty inzwischen möglich gewesen, sein Aminoglykol durch Destillation zu reinigen und die physikalischen Constanten zu bestimmen.

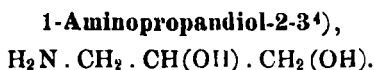
Die aus Dimethyl- und Diäthyl-Amin erhaltenen tertiären Glykolamine erwiesen sich identisch mit den von Roth aus Monochlorhydrin dargestellten Basen »Dimethylpropylglycolin« und »Diäthylpropylglykolin«¹⁾.

Das mit Aethylamin erhaltene Aethylaminopropandiol zeigte sich identisch mit dem »Aethylaminopropylenglykol«, das Chiari²⁾ vor Kurzem aus dem 1-Aminopropandiol (γ -Amino- α,β -Propylenglykol³⁾) durch Einwirkung von Jodäthyl gewonnen hat.

Damit ist für diese drei von uns mit Glycid dargestellten Basen die 1-Stellung des Ammoniakrestes erwiesen.

Dass die bei der Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf Glycid gewonnenen Basen Aminopropandiol und Methylaminopropandiol ebenfalls 1-Aminoglykole sind, konnten wir dadurch beweisen, dass wir sie durch Einwirkung von Jodmethyl in das 1-Dimethylaminopropandiol Roth's überführten.

In ganz untergeordneter Menge scheinen bei der Addition der Amine an das Glycid auch die 2-Aminopropandiole aufzutreten, doch liess sich mit Sicherheit die Anwesenheit einer isomeren Base nur in dem aus Methylamin und Glycid gewonnenen Reactionsproduct feststellen.



1 Theil Glycid wird mit 100 Theilen 25-procentiger Ammoniaklösung vermischt. Nach einigen Stunden wird die Lösung erst in einer Schale über freier Flamme, dann im Fractionirkolben eingekocht und das nach dem Abtreiben von Ammoniak im Wasser hinterbleibende dicke Oel unter Minderdruck fractionirt, bis sich eine Zersetzung des Rückstandes im Destillirkolben bemerkbar macht.

Es konnten in dieser Weise z. B. aus 74 g Glycid 40 g einer Fraction gewonnen werden, die von 235—250° bei 320 mm Druck übergang und bereits fast reines Aminopropandiol darstellte.

Der Vorlauf enthielt nur wenig Base. Der beträchtliche Rückstand (40 g), der sich nicht ohne Zersetzung destilliren liess, enthielt dagegen neben der secundären und tertiären Base noch beträchtliche Mengen des Aminopropandiols, wie durch seine Verarbeitung auf Salze nachgewiesen werden konnte.

¹⁾ D. R.-P. 97102 und diese Berichte 30, 909, 915, 918.

²⁾ Diese Berichte 15, 1149.

³⁾ Monatshefte f. Chem. 19, 579.

⁴⁾ Nach Roth's Nomenclatur könnte die Base als »Propylglykolin« bezeichnet werden. Chiari nennt sie » γ -Amino- α,β -propylenglykol«. Piloty gebraucht für sein isomeres Aminopropandiol auch die nicht ganz eindeutige Bezeichnung »Aminoglycerin.«

Bei der zweiten Destillation des Aminopropandiols konnten folgende Siedepunkte festgestellt werden:

264—265° (Th. bis 220° i. D.) bei 739 mm Druck
238—239° „ 325 „ „

Die Base destilliert selbst bei noch geringerem Druck nicht vollkommen unzersetzt, sodass ein mehrmals destilliertes Präparat sich weniger rein erwies, als die zweimal destillierte Base.

$C_3H_9O_2N$. Ber. C 39.56, H 9.89, N 15.38.

Gef. » 39.0, 39.1, » 9.9, 10.0, » 15.53.

Brechungsvermögen $n_D^{20} = 1.4900$.

Volumgewicht . . $d_4^{20} = 1.1752$.

Molekularrefraction M_{Na} ber. = 22.55.

» M_{Na} gef. = 22.30.

Das Aminopropandiol stellt ein kaum merklich gelb gefärbtes, sehr zähflüssiges Oel von schwach basischem, an Aethanol- und Diäthanol-Amin erinnerndem Geruch und stark alkalischer Reaction dar.

Es kann mit Lakmus oder Methylorange scharf ausgetitrt werden.

Es ist wie alle Alkoholbasen sehr hygroskopisch wie folgender Versuch zeigt:

0.5185 g Base zeigten in feuchter kohlensäurefreier Atmosphäre nach 6 Stunden eine Gewichtszunahme von 14 pCt.

» 16 „ „ „ 45 »
» 62 „ „ „ 115 »

Auch Kohlensäure wird von der Base begierig aufgenommen.

Wie Chiari bereits angiebt, mischt sie sich mit Wasser und Alkohol, ist dagegen in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Aceton und Essigester, schwerlöslich.

Die Salze des 1-Aminopropandiols

zeigen ebenso wie diejenigen der anderen bekannten Glykolamine meistens geringe Neigung zur Krystallisation. So z. B. hinterbleibt das *Hydrochlorat* beim Eindampfen seiner Lösung als zäher Syrup.

Das *Aurat* wurde als orangegelber, harziger Niederschlag erhalten.

Das *Oxalat* fiel beim Vermischen der absolut alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Base und 1 Mol.-Gew. wasserfreier Oxalsäure als zäher Syrup aus, der beim Reiben allmählig zu einem harten Krystallkuchen erstarrte. Aus wasserhaltigem Alkohol krystallisierte dieses Oxalat in glänzenden Blättchen, welche von ca. 69—74° schmelzen.

Dieses Salz kann also zur Unterscheidung der Base von dem isomeren 2-Aminopropandiol dienen, dessen Oxalat nach Piloty bei ca. 200° unter lebhafter Zersetzung schmilzt.

Am besten dürfte sich zur Identificirung der Base das *Pikrolonat*¹⁾ eignen, welches sich beim Vermischen der heissen alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen der Componenten in kugeligen Krystallaggregaten concentrisch gruppirter Prismen ausscheidet. Das Salz schmilzt rasch erhitzt bei 219—220° unter lebhafter Zersetzung.

$C_3H_9O_2N \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.84.

Durch einige *Alkaloidreagentien* wird das 1-Aminopropandiol selbst aus verdünnten, wässrigen Lösungen gefällt, so z. B. erzeugen Quecksilberchlorid und Kaliumcadminjodid weisse Fällungen, Kaliumwismuthjodid fällt einen gelben Niederschlag. Die drei Fällungen sind selbst bei einer Verdünnung 1 : 1000 noch wahrnehmbar.

Tanninlösung erzeugt einen käsigen, weissen Niederschlag. Platinchlorid, Pikrinsäure und Kaliumquecksilberjodid geben selbst mit 20-procentiger Lösung der Base keine Fällungen,

1-Methylaminopropandiol-2,3,

$CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$.

Glycid und Methylamin reagiren in concentrirter Lösung lebhaft unter starker Erwärmung und unter Bildung von Propandiolmethylamin und Bis-propandiol-methylamin, welche nach dem Abdestilliren des Wassers als dickes Oel hinterbleiben.

Von den beiden Verbindungen kann nur das Propandiolmethylamin unzersetzt destillirt werden. Es wurde daher, wie oben bereits erwähnt, auf die Reinigung der tertiären Base verzichtet. Zur Isolirung des Propandiolmethylamins diente folgendes Verfahren:

74 g Glycid (1 Mol.) wurden unter stetem Umrühren in 900 g 33-procentiger Methylaminlösung (ca. 100 Mol.) eingetropft, wobei durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur auf ca. + 10° gehalten wurde.

Die Reaktionsmasse wurde der Destillation unterworfen, wobei das zunächst entweichende überschüssige Methylamin zurückgewonnen wurde. Es resultirten 82 g eines bei 270 mm Druck von 205—215° übergehenden Oels. Der Vorlauf enthält wenig Hydramin, sodass sich seine Aufarbeitung kaum lohnen dürfte. Der im Destillirkolben verbleibende Rest, der sich beim weiteren Kochen lebhaft zersetzt, stellte die tertiäre Base dar, deren nähere Untersuchung vorläufig unterblieb.

Das resultirende Propandiolmethylamin lässt sich unter kaum merklicher Zersetzung bei Atmosphärendruck destilliren. Die bei der ersten Destillation unter vermindertem Druck resultirenden 82 g gingen bei 748 mm Druck fast vollständig zwischen 235—250° über. Die Hauptfraction siedete von 239—241°. Der Kohlenstoffgehalt wurde

¹⁾ Diese Berichte 30, 914.

wohl in Folge der geringen Zersetzung bei der Destillation stets um etwa 2 pCt. zu hoch gefunden.

$C_4H_{11}NO_2$. Ber. C 46.71, H 10.47, N 13.33.
Gef. » 47.72, 48.07, » 10.86, 11.15, » 12.87.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, scheint unserem Präparat etwas von dem isomeren 2-Methylaminopropandiol beigemischt zu sein.

Das Propandiolmethylamin ist ein farbloses, in der Kälte schwerflüssiges, in der Wärme leicht bewegliches Oel von basischem, an Propandiolamin erinnerndem Geruch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und lässt sich unter Verwendung von Lakmus oder Methylorange als Indicator gut aus-
titriren.

An der Luft zieht die Base begierig Wasser und Kohlensäure an.

0.361 g Base zeigten in feuchter kohlensäurefreier Luft
nach 6 Stunden eine Gewichtszunahme von 24 pCt.
» 16 » » » 60 »
» 62 » » » 175 »

Die Salze des Methylaminopropandiols besitzen meist, wie diejenigen des Propandiolamins, ein geringes Krystallisationsvermögen. So z. B. hinterbleibt das *Hydrochlorat* beim Verdunsten seiner Lösung als hygroskopischer Syrup.

Auch das Sulfat, Oxalat, Pikrat, Aurat und Chloroplatinat eignen sich nicht gut zur Identificirung der Base.

Verdünnte wässrige Lösungen der Base werden ähnlich wie die des Propandiolamins bis zur Verdünnung 1:1000 durch Quecksilberchlorid, Kaliumcadmiumjodid und Kaliumwismuthjodid gefällt. Concentrirtere Lösungen, z. B. 20-procentige, geben mit Goldchlorid, Tannin und Phosphormolybdänsäure amorphe Fällungen. Charakteristisch ist das *Pikrolonat*, welches aus Alkohol in sehr schwerlöslichen, orange-farbenen Prismen krystallisirt, die unter vorhergehendem Sintern bei 212° schmelzen.

$C_4H_{11}O_2N.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 18.97. Gef. N 19.20.

Aus der Mutterlauge konnte ein leichter lösliches Pikrolonat vom Schmp. 145° in geringerer Menge gewonnen werden, welches mit dem hochschmelzenden Salz isomer zu sein scheint.

$C_4H_{11}O_2N.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 18.97. Gef. N 18.77.

Die Bildung dieses Salzes, dessen Menge etwa $\frac{1}{3}$ von der des schwerlöslichen Salzes beträgt, scheint uns auf eine nicht unbeträchtliche Verunreinigung unseres 1-Methylaminopropandiols durch das isomere 2-Methylaminopropandiol binzuweisen.

1-Dimethylaminopropandiol-2.3¹⁾,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH}).$

Glycid reagirt mit Dimethylamin in concentrirter Lösung sehr heftig.

Es empfiehlt sich deshalb folgendes Verfahren: 37 g Glycid und 80 ccm 33-procentiger Dimethylaminlösung werden nach starker Abkühlung in einer Kältemischung vereinigt und auch nach dem Vermischen gut gekühlt. Die Reaction ist trotz der Abkühlung nach kurzer Zeit beendet. Durch fractionirte Destillation der Reactionsmasse gewinnt man leicht ca. 30 g reines Dimethylaminopropandiol vom Sdp. 220° bei 749 mm Druck. (F. g. i. D.)

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 50.42, H 10.92, N 11.76.
 Gef. » 50.00, » 11.0, » 11.5.

Die Base erwies sich identisch mit dem von Roth bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Monochlorhydrin gewonnenen Dimethylpropylglykolin (1-Dimethylaminopropandiol), das wir zum Vergleich dargestellt haben und das von 220—222° bei 755 mm Druck (F. g. i. D.) überging. Der Siedepunkt ist nach Roth 216—217° (wahrscheinlich uncorrectirt).

Die Identität beider Basen wurde durch die Ueberführung in das Jodmethylat und Pikrolonat, welche weiter unten beschrieben werden sollen, ausser Zweifel gestellt.

Das Dimethylaminopropandiol gleicht in seinen Eigenschaften den beiden vorherbeschriebenen Basen. Es ist ein farbloses, schwerflüssiges, hygroskopisches, stark basisches Oel, das sich in Aether und Chloroform beträchtlich leichter löst, als Amino- und Methylamino-Propandiol. An der Luft zieht die Base begierig Wasser und Kohlensäure an.

0.2825 g Base zeigten in feuchter, kohlensäurefreier Luft
 nach 6 Stunden eine Gewichtszunahme von 24 pCt.

» 16	»	»	»	»	» 58 »
» 62	»	»	»	»	» 183 »

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Dimethylaminopropandiol unter heftiger Reaction zum *Jodmethylat*, das aus absolutem Alkohol in sehr charakteristischen, glänzenden, radial angeordneten Blättchen vom Schmp. 133—134° krystallisirt.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. J 48.66. Gef. J 49.05.

Ebenso charakteristisch ist das *Pikrolonat* der Base, das sich aus absolutem Alkohol in hellgelben, kugeligen Krystallaggregaten abscheidet und ohne Zersetzung bei 160° schmilzt.

Gegen Alkaloidreagentien verhält sich das Dimethylaminopropandiol (auch das nach Roth dargestellte Vergleichspräparat) ganz

¹⁾ Dimethylpropylglykolin Roth's, diese Berichte 15, 1173.

ähnlich den beiden oben beschriebenen Basen. Einen Unterschied fanden wir nur darin, dass sich der durch Kaliumcadmiumjodid erzeugte Niederschlag im Ueberschuss des Reagenses sehr leicht auflöst.

1-Aethylaminopropandiol-2.3, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot \overline{CH_2(OH)}$.

Die Base wurde nach dem beim Methylaminopropandiol angewandten Verfahren dargestellt. Das erhaltene Product ging bei 25 mm Druck bei ca. 145° über. Es konnte auch unter kaum bemerkbarer Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillirt werden.

Sdp. $244-247^\circ$ bei 750 mm Druck.

$C_5H_{13}O_2N$. Ber. N 11.76. Gef. N 12.12.

Die Base scheint nach ihrem Siedepunkt identisch zu sein mit dem von Chiari¹⁾ beschriebenen Aethyl- γ -Amino- α - β -Propylenglykol (Sdp. $141-142^\circ$ bei 18 mm Druck).

Das Pikrolonat scheidet sich nur aus absolut alkoholischer Lösung als hellgelbe, feine Krystallmasse ab.

Der Zersetzungspunkt liegt unscharf bei 237° .

**1-Diäthylaminopropandiol-2.3²⁾,
(C_2H_5)₂N · CH₂ · CH(OH) · CH₂(OH).**

Die Base wurde durch Vermischen der berechneten Mengen von unverdünntem Diäthylamin (11 g) und feuchtem Glycid (10 g) dargestellt.

Die Reaction ging unter Kühlung mit laufendem Wasser langsam vor sich und war nach 24 Stunden beendet. Das Reactionsproduct ging bei $206-210^\circ$ und 300 mm Druck und bei nochmaliger Destillation bei $233-235^\circ$ und 748 mm Druck über.

Roth giebt für sein aus Diäthylamin und Monocblorhydrin dargestelltes Diäthylpropylglykolin den Sdp. $233-235^\circ$ an. Die beiden Präparate sind demnach identisch.

Das Pikrolonat scheidet sich aus absolut alkoholischer Lösung nach dem Einengen in concentrisch angeordneten, glänzenden Nadeln von tief orangegelber Farbe aus. Das Salz schmilzt ohne Zersetzung bei $116-118^\circ$.

¹⁾ Die analytischen Angaben Chiari's enthalten einen kleinen Rechenfehler. Die Base $C_5H_{13}O_2N$ verlangt 50.42 pCt. C und 10.93 pCt. H, während Chiari 50.00 pCt. C und 11.77 pCt. H angiebt.

²⁾ Diäthylpropylglykolin Roth's.