

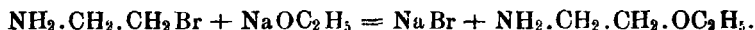
546. Ludwig Knorr: Notiz über den Amino-äthyläther.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. August 1904.)

Die Gewinnung des Dimethylaminoäthyläthers als Spaltungsproduct des Methylmorphimethins, des Thebainjodmethylats und des Codeinonjodmethylats regte Versuche an zur Darstellung des bis jetzt noch unbekannten Aminoäthers, der Muttersubstanz jenes Spaltungsproductes, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Eine Reihe von Versuchen, diese Aetherbase aus dem Aethanolamin durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure zu gewinnen, führte nicht zum Ziele, dagegen gelang die Darstellung leicht durch Erhitzen von Chloräthylamin oder Bromäthylamin mit Natriumäthylatlösung im Sinne der Gleichung:



20 g bromwasserstoffsäures Bromäthylamin wurden mit der Auflösung von 8 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol einige Stunden auf 150° erhitzt.

Nach dem Abtreiben des Alkohols aus dem angesäuerten Rohrinhalt wurden die flüchtigen Basen in vorgelegte Salzsäure übergetrieben. Beim Abdampfen der salzsauren Lösung hinterblieb ein zerfliessliches Hydrochlorat, das zum grössten Theil aus salzsaurem Aminoäther bestand. Die Base wurde aus dem Salz durch Zusatz starker Lauge als wasserhelles, leichtflüssiges Oel abgeschieden. Dieses enthielt als Nebenproduct etwas Aethylendiamin, das durch fractionirte Destillation leicht abgetrennt werden konnte.

Ueber Baryumoxyd getrocknet, siedet der Aminoäther bei $108-109^\circ$ und 750 mm Druck (F. g. i. D.).

0.1321 g Sbst.: 0.2608 g CO_2 , 0.1502 g H_2O . — 0.1186 g Sbst.: 16.2 ccm N (9° , 747 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. C 53.93, H 12.36 N 15.73.

Gef. » 53.84, » 12.63, » 16.14.

Die Base reagirt stark alkalisch, löst sich spielend in Wasser, Alkohol und Aether und besitzt einen starken Aminbasengeruch.

Die Salze sind meist leicht löslich, niedrig schmelzend und schwer zur Krystallisation zu bringen.

Das Aurat des Aminoäthers scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung als Oel ab, das erst nach längerer Zeit krystallisirt.

0.1506 g Sbst.: 0.0694 g Au.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HAuCl}_4$. Ber. Au 45.97. Gef. Au 46.07.

Herrn stud. Shepard bin ich für seine eifrige Hülfe bei der Ausführung dieser Synthese zu Dank verpflichtet. Mit der Untersuchung des Aminoäthers und seiner Derivate bin ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Georg Meyer beschäftigt und hoffe, bald ausführlich über diesen Gegenstand berichten zu können.

547. Ludwig Knorr: Ueber die Synthese eines Piperazinderivates durch Polymerisation des Chloräthylamins und über die Zerlegung der quaternären Salze des Piperazins durch Alkalien.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. August 1904.)

In der ersten der vier vorhergehenden Mittheilungen (S. 3494) ist angegeben worden, dass bei der Spaltung des Methylmorphimethins durch gasförmige Salzsäure als basische Spaltungsproducte Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin erhalten worden sind. Es konnte nachgewiesen werden, dass als primäres Spaltungsproduct Chloräthyl-dimethylamin gebildet wird, aus dem dann secundär beim Kochen der alkalischen Lösung die genannten Basen hervorgehen.

Die Entstehung von Aethanoldimethylamin aus Chloräthyl-dimethylamin bietet nichts Auffälliges, dagegen ist die Umwandlung des Chloräthyl-dimethylamins in Tetramethyläthylendiamin zunächst schwer verständlich. Ich war bemüht, die einzelnen Phasen dieser Verwandlung genauer zu verfolgen, um ein Verständniss für diese merkwürdige Reaction zu gewinnen. Es hat sich herausgestellt, dass das Chloräthyl-dimethylamin sowohl als solches wie in wässriger Lösung Polymerisation zu Dimethylpiperazin-Dichlormethylat erleidet, und dass dieses quaternäre Salz beim Kochen mit Alkalien in Acetylen, Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin zerfällt.

Die folgenden 3 Gleichungen geben ein klares Bild über die Umwandlungen, die sich beim Kochen des Chloräthyl-dimethylamins mit Natronlauge abspielen:

