

nachgewiesenen Minimalbetrag 0.00087—0.0010 %. Der Zustand des vom ultravioletten Licht der angewandten Stärke bestrahlten Wasserdampfes ist demnach der gleiche, wie er sich im thermischen Gleichgewicht nach den Messungen von Nernst und v. Wartenberg bei einer Temperatur von ungefähr 1250° einstellen würde. Die nähere Untersuchung des Lichtgleichgewichtes Knallgas-Wasserdampf wird von Hrn. stud. G. Grote ausgeführt, der in seiner Dissertation darüber berichten wird.

Es dürfte für die Meteorologie von Interesse sein, daß auf Grund der mitgeteilten Versuche eine nicht unerhebliche — mit abnehmendem Druck nach bekanntem Gesetz noch stark ansteigende — Dissoziation des Wasserdampfs in höheren Schichten der Atmosphäre durch die ultraviolette Strahlung der Sonne anzunehmen ist.

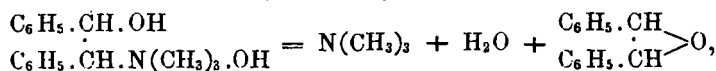
Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physikalische Chemie. März 1910.

137. Paul Rabe und Julius Hallensleben: Über die Bildung eines Äthylenoxydes aus der Ammoniumbase des Diphenyl-oxäthylamins.

[Vorläufige Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 18. März 1910.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchung von 1,2-Hydraminen¹⁾ sind wir auf eine eigenartige Spaltung einer Ammoniumbase gestoßen. Die quartäre Base aus Diphenyl-oxäthylamin zerfällt nämlich beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung im Sinne der Gleichung:



unter Bildung von symmetrischem Diphenyl-äthylenoxyd, und zwar entsteht aus jedem der beiden bekannten stereoisomeren Diphenyl-oxäthylaminen²⁾ je ein besonderes Oxyd; von ihnen stellt das eine das racemische Gemisch, das andere die nicht spaltbare Mesoform dar.

Diphenyl-äthylenoxyd, Schmp. 69°.

Das von H. Goldschmidt und N. Polonowska³⁾ durch Reduktion des Benzoinoxims gewonnene Diphenyl-oxäthylamin vom Schmp. 161°

¹⁾ Rabe und Schneider, Ann. d. Chem. **365**, 377 [1909].

²⁾ Diese Berichte **20**, 492 [1887]; **21**, 488 [1888]; **28**, 2523 [1895]; Ann. d. Chem. **307**, 113 [1899]; **337**, 320 [1904].

³⁾ Diese Berichte **20**, 492 [1887].

geht bei der Behandlung seiner methylalkoholischen Lösung mit mehr als 3 Mol. Jodmethyl und allmählichem Zusatz von 2 Mol. Natriummethylat glatt in das *Jodmethylat* über. Man erhält es durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in dem es sich etwa im Verhältnis 1:15 löst, als farblose Nadeln vom Schmp. 194°.

0.2166 g Sbst.: 0.1327 g AgJ.

$C_{17}H_{22}ONJ$. Ber. J 33.16. Gef. J 33.12.

Aus 35 g dieses Jodmethylates wurde durch Schütteln mit 150 ccm Wasser und überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd die *Ammoniumbase* in Freiheit gesetzt. Das Filtrat trübte sich beim Stehen, und beim Erwärmen schied sich ein Öl ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Flüssigkeit am aufsteigenden Kühler unter Vorlegen von Wasser zur Absorption des entweichenden Trimethylamins¹⁾ längere Zeit gekocht und dann das gebildete Öl mit Wasserdämpfen wieder unter Vorlegen von Wasser abgetrieben. Das mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtige Diphenyl-äthylenoxyd erstarrte beim Abkühlen sofort; es wurde aus dem angesäuerten Destillate mittels Äther isoliert. Ausbeute 11 g = 68 % der Theorie. Durch Umlösen aus warmem 70-prozentigen Äthylalkohol gewinnt man weiße, sich fettig anfühlende Blättchen vom Schmp. 69°.

0.2418 g Sbst.: 0.7598 g CO_2 , 0.1306 g H_2O . — 0.1739 g, bzw. 0.4285 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 10.803 g Benzol eine Gefrierpunkterniedrigung von 0.440° bzw. 1.038°.

$C_{14}H_{12}O$. Ber. C 85.71, H 6.12, Mol.-Gew. 196.

Gef. » 85.70, » 6.04, » 183, 192.

Iso-Diphenyl-äthylenoxyd, Schmp. 42°.

Das Iso-Diphenyl-oxäthylamin vom Schmp. 129°, das E. Erlenmeyer jun.²⁾ beim Studium der Kondensation von Benzaldehyd und Glykokoll entdeckte, geht in der gleichen Weise wie sein Isomeres in das *Jodmethylat* über. Dasselbe löst sich in heißem Wasser etwa im Verhältnis von 1:10 und scheidet sich aus solchen Lösungen in farblosen Nadeln vom Schmp. 219° ab.

0.2516 g Sbst.: 0.1540 g AgJ.

$C_{17}H_{22}ONJ$. Ber. J 33.16. Gef. J 33.07.

Aus 50 g dieses Jodmethylats wurde die *Ammoniumbase* bereitet. Ihre wäßrige Lösung trübte sich ebenfalls schon bei Zimmertemperatur. Die weitere Behandlung geschah in der oben skizzierten Weise. Das neben dem Trimethylamin³⁾ gebildete Spaltungsprodukt erhöhte seinen Schmelzpunkt durch Umlösen aus mäßig warmem 70-prozentigen Alkohol nicht mehr. Ausbeute 16 g oder 62 % der Theorie. Das Iso-Diphenyl-äthylenoxyd krystallisiert in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 42°.

¹⁾ Es wurde durch Überführung in das Chloraurat identifiziert.

²⁾ Ann. d. Chem. 307, 114 [1899].

³⁾ Wieder mit Hilfe des Chloraurats identifiziert.

0.2138 g Sbst.: 0.6692 g CO_2 , 0.1208 g H_2O . — 0.2558 g Sbst. bezw. 0.5422 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 11.551 g Benzol eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0.584° bezw. 1.210° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 6.12, Mol.-Gew. 196.

Gef. » 85.37, » 6.21, » 190, 194.

Die beiden neuen Verbindungen $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ sind isomer mit Desoxybenzoin (Schmp. 60°) und Diphenylacetaldehyd (flüssig). Sie sind neutral gegenüber Lackmus, geben mit alkoholischem Eisenchlorid keine Farbreaktion und werden weder durch Fehlingsche Lösung, noch durch ammoniakalische Silberlösung, noch durch Kaliumpermanganat (v. Baeyersche Probe auf Doppelbindungen) angegriffen. Bei der längeren Einwirkung von Chromsäure in verdünnt-schwefelsaurer Lösung geben sie mehr als 50 % Benzoesäure. Gegenüber Semicarbazidchlorhydrat endlich sind sie indifferent.

In der aufgefundenen Reaktion liegt eine Umkehrung der Addition von Basen an Äthylenoxyde vor. Auf die Bedeutung dieser reversiblen Vorgänge gedenken wir später, nachdem einerseits weitere 1.2-Hydramine auf ihren Zerfall, andererseits Äthylenoxyde auf die Anlagerung von (tertiären) Basen geprüft worden sind, näher einzugehen.

138. Otto Mumm: Umsetzung von Säureimidchloriden mit Salzen organischer Säuren und mit Cyankallium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. März 1910.)

Die Anlagerungsprodukte von Jodmethyl oder Methylsulfat an α -alkylierte Isoxazole zeigen, wie ich¹⁾ gelegentlich einer auf Veranlassung von Claisen unternommenen Arbeit fand, Salzen organischer Säuren gegenüber ein merkwürdiges Verhalten. Sie setzen sich mit denselben in wäßriger Lösung schon bei Zimmertemperatur unter Aufspaltung des Isoxazolringes zu Verbindungen um, welche den Rest der zur Einwirkung gelangten organischen Säure enthalten.

An einigen dieser Acylverbindungen sind interessante Isomerieerscheinungen beobachtet worden. So habe ich von der aus α -Phenylisoxazol erhaltenen Acetylverbindung nicht weniger als drei Isomere fassen können. In dem ursprünglichen Reaktionsprodukt kann seinen Eigenschaften und dem Reaktionsverlauf nach nur ein

¹⁾ Mumm, Inang.-Dissert., Kiel 1902.