

hydrochlorid ist die Verbindung in heißem Alkohol leicht löslich, fällt aber beim Erkalten nicht wieder aus, Äther fällt sie aus der alkoholischen Lösung in feinen, farblosen Nadeln.

0.1904 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1834 g Sbst.: 0.1100 g AgBr.

(C₈H₇N)₂.HBr. Ber. C 60.9, H 4.8, Br 25.4.

Gef. » 61.0, » 5.0, » 25.5.

131. W. Manchot: Über die Einwirkung von Ozon auf flüssiges Ammoniak.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. März 1913.)

Die kürzlich von W. Traube¹⁾ publizierten Versuche über die Einwirkung des Ozons auf die Alkalihydroxyde, in welchen dieser Forscher für das Kaliumhydroxyd auf anderem Wege meine Schlußfolgerung bestätigt, daß die Ozon-Verbindungen der Alkalihydroxyde verschieden sind von den Alkalitetroxyden, geben mir Veranlassung, auf die von mir entdeckte eigentümliche Reaktion des flüssigen Ammoniaks mit dem Ozon²⁾ zurückzukommen und über die Fortsetzung dieser Versuche zu berichten.

Leitet man Ozon bei tiefer Temperatur in flüssiges Ammoniak ein, so färbt sich dieses intensiv orangerot. Die Färbung erinnert in auffallender Weise an die Färbung des Kaliumhydroxydes durch Ozon.

Von besonderem Interesse erscheint es deshalb, festzustellen, welche Bedeutung die Gegenwart von Wasser für das Zustandekommen dieser charakteristischen Färbung hat. Zu diesem Zwecke wurde das teils einer Bombe entnommene, teils durch Zerlegung von reinem Ammoniumchlorid gewonnene Ammoniak über gebrannten Kalk geleitet und mittels Aceton-Kohlensäure-Mischung in einem U-Rohr kondensiert, welches wiederum durch gebrannten Kalk gegen Feuchtigkeit geschützt war. Dieses Ammoniak wird in einem lebhaften Strom von starkem Ozon (10—11%) gegen — 70° orangerot. Beim Erwärmen außerhalb des Ozonstromes verblaßt die Farbe von — 65° bis gegen — 60° hin stark. Oberhalb — 60° wird die Flüssigkeit nahezu farblos bis auf einen länger verbleibenden Rest eines gelblichen Scheins. Auch im Ozonstrom ist der Abfall der Färbung

¹⁾ B. 45, 2201, 3319 [1912]. ²⁾ B. 40, 4984 [1907].

oberhalb von -65° deutlich. Es bleiben aber Reste der Färbung bis gegen -50° hin wahrnehmbar. Es wurden nun dem Ammoniak ein paar Tropfen Wasser zugesetzt. Hierbei zeigte sich deutlich, daß die Färbung jetzt bei etwas höherer Temperatur beständiger ist als vorher. Sie war bei -55° intensiv, verblaßte aber gegen -50° hin. Es wird also durch Zugabe von wenig Wasser die Temperaturgrenze, bei welcher die Erscheinung verschwindet, hinaufgerückt. Auch beim Arbeiten mit schwächerem Ozon waren diese Wirkungen des Wassers deutlich, nur tritt Verblässen und Verschwinden dann bei einige Grade niedrigeren Temperaturen ein. Ein vollständiges Ausbleiben der Färbung durch Ausschluß von Wasser wurde jedoch nicht beobachtet. Gibt man sehr viel Wasser hinzu, so hat es den entgegengesetzten Effekt. Die Färbung wird erst bei niedriger Temperatur intensiv und verschwindet beim Erwärmen rasch. Zuviel Wasser zerstört also die Färbung, ähnlich wie bei den Alkalihydroxyden¹⁾.

In wasserfreien Lösungsmitteln, die mit Ammoniak gesättigt waren, ließen sich die Färbungen auch bei sehr niedrigen Temperaturen nicht erzielen. So konnte bei Tetrachlorkohlenstoff, der mit Ammoniak gesättigt war und bis -50° eine Zeitlang flüssig blieb, keine Färbung beobachtet werden. Ebenso wenig mit Chloroform, welches tiefer, erst gegen -70° hin erstarrte. Als Äther mit viel flüssigem Ammoniak vermischt wurde, zeigte sich die Färbung nur in der über dem Äther stehenden flüssigen Schicht. Absoluter Alkohol, der mit NH_3 gesättigt war, gab bei -80° keinerlei Färbung mit Ozon. Als Alkohol mit flüssigem Ammoniak vermischt wurde, bildeten sich kleine zerstreute Partikeln der gefärbten Substanz vor und bei raschem Gasstrom auch hinter der alkoholischen Schicht. Die Färbung löste sich nur spurenweise in dem Alkohol selbst und verschwand beim Aufhören des Ozonstromes sehr rasch.

Es liegt nahe, zu versuchen, ob sich organische Amine ähnlich verhalten. Merkwürdigerweise bestätigt sich diese Erwartung nicht. Mit organischen Aminen konnte ich ähnliche Färbungen nicht erzielen. Beim Einleiten von Ozon in flüssiges Dimethylamin, bereitet aus Nitroso-dimethylanilin, entstand zwar viel Rauch und bei sehr niedriger Temperatur auch eine feste weiße Substanz, welche beim Herausnehmen aus der Kältemischung sehr rasch verschwand, aber selbst bei -80° war keine Färbung des Dimethylamins zu beobachten. Auch trat diese nicht ein auf Zusatz von wenig Wasser, welches beim Abkühlen übrigens ziemlich vollständig wieder auszu-

¹⁾ B. 40, 4988 [1907].

frieren schien. Mit flüssigem Trimethylamin, bereitet aus Kahlbaumscher 30-prozentiger Lösung konnte ich ebenfalls bei -80° keinerlei Färbung wahrnehmen mit Ausnahme eines einzigen Falles, wo eine ganz schwache Gelbfärbung auftrat, die wohl darauf zurückzuführen ist, daß dem Trimethylamin Spuren von Ammoniak beigemischt waren, denn die Färbung verschwand rasch beim Durchleiten von Luft, wohl infolge von Verflüchtigung des Ammoniaks und ließ sich bei Wiederholungsversuchen nicht wieder erhalten. Auch auf Zusatz von einer Spur Wasser erhielt man keinerlei Färbung. Das Verhalten des Trimethylamins ist also fast genau das gleiche wie das des Dimethylamins. Auch in Chloroformlösungen dieser beiden Amine konnte ich keine Färbung beobachten. Die mit Ozon behandelten flüssigen Amine geben jedoch gleich dem Ammoniak bei vorsichtigem Ansäuern unter sehr guter Kühlung intensive Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion mit Titanschwefelsäure. Es findet also jedenfalls Reaktion statt, nur verläuft sie anders wie mit Ammoniak.

Dieser Unterschied zeigte sich noch in besonders deutlicher Weise, wenn man Ozon bei Kühlung mit flüssiger Luft auf Ammoniak und die genannten beiden Amine einwirken ließ. Als ich zunächst das bei -80° durch Ozon stark gefärbte Ammoniak in flüssige Luft eintauchte, wurde die Farbe zwar etwas intensiver, ohne aber ihre Nuance zu ändern. Das Ganze erstarrte zu einer festen orangeroten Masse. Läßt man bei weiterer Kühlung mit flüssiger Luft Ozon hinzutreten, so sammelt sich letzteres als blaue Flüssigkeit über der roten Masse. Beim Herausnehmen aus der flüssigen Luft und ruhigem Hinstellen auf eine isolierende Unterlage hält sich die Färbung lange. Explosion tritt nicht ein. Kühlt man das Ammoniak zunächst mit flüssiger Luft ab und leitete dann starkes (ca. 10-prozentiges) Ozon darüber, so sammelte sich das blaue Ozon über dem festen, farblos oder fast farblos bleibenden Ammoniak. Nur an den wärmeren oberen Teilen des U-Rohres treten Färbungen auf und an der Eintrittsstelle des Ozons bildet sich ein roter Ring über dem blauen Ozonring. Nimmt man jetzt aus der flüssigen Luft heraus und stellt das Rohr bei gewöhnlicher Temperatur hin, so beginnt von den beiden Schenkeln des U-Rohres her eine intensive Rotfärbung nach der kälteren Mitte hin vorzuschreiten, wobei das blaue Ozon allmählich verschwindet. Explosion tritt nicht ein.

Kühlt man dagegen flüssiges Dimethylamin mit flüssiger Luft ab und leitet dann Ozon darüber, so sammelt sich über der gefrorenen, völlig farblos bleibenden Masse die blaue Flüssigkeit. Auch an den wärmeren Teilen des Rohres treten keine Färbungen auf. Nimmt man aus der flüssigen Luft heraus, so erfolgt nach einigen Minuten eine

ziemlich heftige Explosion, welche das Rohr in kleine Stücke zersplittert. Die Erscheinungen mit flüssigem Trimethylamin sind ganz ähnliche. Es tritt wieder keinerlei Färbung der weißen festen Masse ein, über der sich flüssiges Ozon sammelt. Beim Herausnehmen aus der flüssigen Luft erfolgt nach einigen Minuten wieder heftige Explosion. Alle diese Erscheinungen sind die gleichen, einerlei ob man gereinigtes¹⁾ ca. 4-prozentiges Ozon, oder das direkt aus dem Ozonisator kommende ca. 10—11-prozentige Ozon verwendet. Nur sind die Explosionen noch heftiger und man muß sich schon etwas versehen, nicht allzuviel flüssiges Ozon anzusammeln. Beim Zusammentreffen von flüssigem Ozon mit Ammoniak wurde dagegen niemals Explosion beobachtet. Indessen soll die Möglichkeit einer solchen nicht für ganz ausgeschlossen erklärt werden. Ein durchaus ungefährlicher und leicht auch mit schwachen Ozonapparaten auszuführender Versuch ist dagegen das Einleiten von Ozon in flüssiges Ammoniak, welches mit Aceton-Kohlensäure gekühlt wird.

Sucht man nun nach der Ursache dieser eigentümlichen Reaktion des Ammoniaks, so kommt dabei der Gegenwart von Wasser jedenfalls besondere Bedeutung zu. Feuchtigkeit begünstigt die Reaktion, während deren Ausschluß sie erschwert. Allerdings gelang es nicht, die Färbung durch Fernhalten von Feuchtigkeit vollständig zu unterdrücken; doch ist zu bedenken, daß absolutes Ausschließen von Feuchtigkeit bei diesen Operationen kaum möglich ist, da bei dem Eintauchen in die kalten Bäder immer Luft von außen zurückströmt, deren völlige Trocknung unsicher ist, ebenso wie es bekanntlich kaum möglich ist, einen Gasstrom, wie er hier für das Zuleiten des Ozons benutzt wird, mit absoluter Sicherheit von jedem Rest Feuchtigkeit zu befreien.

Anch ist die Reaktion des Ammoniaks mit dem Ozon sehr empfindlich, so daß nur Spuren des Produktes zu entstehen brauchen, um schon intensive Färbung hervorzurufen, ähnlich wie bei dem Überleiten von Ozon über festes Kalium-, Rubidium- oder Caesiumhydroxyd eine nur in die äußerste dünne Schicht eindringende und nur minimaler Gewichtszunahme entsprechende Einwirkung von Ozon diese Substanzen bereits intensiv färbt. Nimmt man das überraschende Aussehen der Färbung hinzu, welche man fast mit derjenigen verwechseln könnte, die Kaliumhydroxyd und Ozon geben, so hat die Annahme wohl Berechtigung und Wahrscheinlichkeit, daß es sich hier um eine eigentliche Reaktion des Ammoniumhydroxydes handelt, welches letzteres bei diesen niedrigen Tem-

¹⁾ Durch starke Kalilauge und Phosphorpentoxyd.

peraturen wohl beständiger sein und in den wasserfreien Lösungsmitteln unlöslich sein könnte.

Hiernach würde Ammonium-hydroxyd den Alkali-hydroxyden näher stehen als Dimethyl- und Trimethylammonium-hydroxyd. Das Ausbleiben der Reaktion bei diesen organischen Aminen könnte indessen schon darin seinen Grund haben, daß das Temperaturgebiet, bei dem die Alkylammoniumhydroxyd-Verbindung existenzfähig wäre, zu ungünstig zu demjenigen liegt, wo die Amine noch flüssig sind. Auch könnte hierdurch das Überwiegen einer andersartigen Reaktion — Reaktion tritt ja jedenfalls ein — das Ausbleiben der Färbung verursacht sein, etwa indem Ozon im Gleichgewicht $\text{NR}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NR}_3\text{HOH}$ mit dem Amin selbst viel schneller reagiert als mit der Ammoniumbase, oder indem der organische Rest mit großer Geschwindigkeit das gefärbte Produkt reduziert.

Auf jeden Fall liegt hier wohl eine der merkwürdigsten Reaktionen des Ammoniaks vor.

132. N. D. Zelinsky und M. N. Ujedinoﬀ: Über das Di-methylol-1.1-cyclobutan.

(Eingegangen am 25. März 1913.)

32 g Tetramethylen-dicarbonsäureester vom Sdp. 222.5—225° bei 760 mm, hergestellt nach Perkin durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natrium-malonsäureester wurden der Reduktion nach Bouveault unterworfen. Zu diesem Zweck wurde zu 44 g Natrium und einer kleinen Menge absolutem Äther in einem mit Kühler und Tropftrichter verbundenen Literkolben rasch eine Lösung von 32 g Tetramethylen-dicarbonsäureester in 300 g absolutem, über metallischem Calcium destilliertem Alkohol hinzugegeben. Beim Nachlassen des nach Zusatz des ganzen Quantums der Lösung stürmischen Kochens wurde das Reaktionsprodukt im Ölbad auf 130—140° bis zur vollständigen Lösung des Natriums 6 Stunden lang erhitzt.

Das Natriumäthylat wurde durch Wasser zersetzt und der Alkohol unter Anwendung eines Dephlegmators auf dem Ölbad verjagt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit Pottasche gesättigt. Die über Nacht abgesetzte Ölschicht wurde abgeschieden und der wäßrige Teil im Extraktor mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit überschmolzener Pottasche getrocknet. Der nach Verjagen des Äthers gewonnene Rückstand wurde hierauf mit dem