

und bald scheidet sich das Dioxy-benzophenon in mikroskopischen, meist sechsseitigen Blättchen aus.

Tränkt man einen Fichtenspan mit der heißen, wäßrigen Lösung des Dioxy-benzophenons, so färbt er sich mit Salzsäure stark grün (malachitgrün), während Resorcin unter denselben Umständen eine blauviolette Farbe gibt.

Bei der oben geschilderten Synthese läßt sich ein chlorhaltiges Zwischenprodukt isolieren, wenn man das Gemisch von Dicarbo-methoxy- α -resorcylsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid nicht auf 70—80° erhitzt, sondern 5 Stunden auf 40—45° hält, wobei keine Salzsäure entweicht. Wird die schwach braun gefärbte Masse mit Eiswasser unter Zugabe von konzentrierter Salzsäure zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die Äther-Benzollösung mit verdünnter Kalium-bicarbonatlösung rasch durchgeschüttelt und unter geringem Druck bei 30—35° verdampft, so hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das auf Zusatz von Ligroin langsam zu einer farblosen, krystallinen Masse erstarrt. Ihre Menge betrug 90 % des angewandten Dicarbo-methoxy- α -resorcylsäurechlorids.

Wir haben das Produkt nicht ganz rein unter Händen gehabt, der Chlorgehalt schwankte und betrug im Höchstfalle 9 %. Wir haben uns aber überzeugt, daß es noch die Carbomethoxy-Gruppen enthält und daß es durch Verseifung mit überschüssigem Alkali in aceton-wäßriger Lösung auch schon in der Kälte in 3,5-Dioxy-benzophenon verwandelt wird.

Man kann vermuten, daß dieser Körper durch Addition von Di-carbomethoxy- α -resorcylsäure und Benzol entsteht, und vielleicht ist sein weiteres Studium geeignet, neue Gesichtspunkte für den Verlauf der Synthese zu gewinnen.

140. Jakob Meisenheimer: Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine.

[Aus dem Chem. Laboratorium d. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 22. März 1913.)

Die ersten Angaben über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine röhren von R. Willstätter und F. Iglauer¹⁾ her. Sie beobachteten, daß in heftiger Reaktion Dialkyl-chlor-amine gebildet werden:

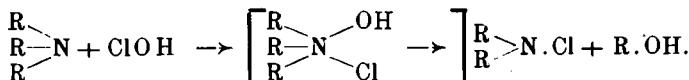


¹⁾ B. 33, 1636 [1900].

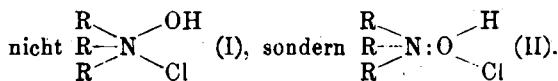
Später haben sich A. Hantzsch und W. Graf¹⁾ mit der Frage beschäftigt. Willstätter und Iglaue haben nur die Reaktion des Tropidins mit unterchloriger Säure genau untersucht. Über die einfachsten tertiären aliphatischen Amine sind Versuche nicht veröffentlicht. Im Folgenden wird das Verhalten des Trimethyl- und Triäthyl-amins gegen unterchlorige Säure beschrieben.

Bringt man die Chlorhydrate der genannten Trialkylamine mit freier unterchloriger Säure in wäßriger Lösung zusammen, so beobachtet man keine Einwirkung. Verwendet man statt der Chlorhydrate die freien Amine, so bilden sich die entsprechenden Dialkylchloramine, aber auch nur in ganz geringer Menge. Gute Ausbeuten an den Chloraminen erhält man nur, wenn man Natriumhypochlorit oder besser noch Chlorkalk in Anwendung bringt.

Zur Erklärung der eigentümlichen Reaktion nimmt R. Willstätter eine Additionsverbindung zwischen Trialkylamin und unterchloriger Säure als Zwischenprodukt an:



Das Zwischenprodukt wird als so zersetzblich betrachtet, daß seine Isolierung nicht gelingt. In Widerspruch mit dieser Annahme steht aber die Tatsache, daß Stoffe der angegebenen Konstitution längst bekannt und verhältnismäßig beständige Substanzen sind; sie liegen vor in den Salzen der Aminoxyde. Um diesen Widerspruch zu lösen, kann man nach Willstätter zwei Annahmen machen: Entweder die Trialkylaminoxyde werden durch unterchlorige Säure unter Dialkyl-chlor-amin-Bildung zerstört, oder man erteilt den Aminoxyd-Salzen eine andere Konstitutionsformel, die sich nicht vom fünfwertigen Stickstoff, sondern vom vierwertigen Sauerstoff ableitet, also



Die erstere Annahme scheidet nach den Ergebnissen meiner Versuche aus: Trimethylaminoxyd liefert weder mit Natriumhypochlorit, noch mit Chlorkalk auch nur Spuren von Dimethyl-chlor-amin. Es bliebe somit nur die zweite Hypothese, nach welcher die Salze der Aminoxyde als »Oxoniumsalze« erscheinen, eine Anschauung, der sich später auch A. von Baeyer und V. Villiger²⁾ und mit ihnen wohl die Mehrzahl der Chemiker angeschlossen haben.³⁾ Diese Hypothese gab den Anstoß zu der folgenden Untersuchung. Denn eine

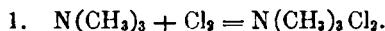
¹⁾ B. 38, 2156 [1905].

³⁾ B. 84, 2684 [1901].

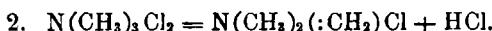
Entscheidung zwischen den Formeln (I) und (II), der »Ammonium-« und der »Oxonium-Formel«, ist für die Auffassung der Stereochemie der Aminoxyde und ihrer Salze von größter Bedeutung, und ich hoffte, Klarheit am ehesten durch ein eingehendes Studium der Reaktion, welche den Anlaß zur Aufstellung der Formel (II) gab und ihre einzige experimentelle Stütze bildet, zu gewinnen.

Schon vor Jahren wiesen A. Hantzsch und W. Graf¹⁾ darauf hin, daß als primäres Einwirkungsprodukt von unterchloriger Säure auf Trialkylamine das unterchlorigsaure Salz, also z. B. $[N(CH_3)_3H]OCl$, zu betrachten ist. Da aber von dieser Substanz aus die Bildung des Dimethylchloramins nicht ohne weiteres verständlich ist, wird die Annahme²⁾ gemacht, daß die unterchlorige Säure nicht nur in H^+ und OCl' , sondern auch — zu einem geringen Teil — in Cl^- und OH' zu dissoziieren und sich auch so an Trimethylamin zu addieren vermag. Dann wäre als Additionsprodukt Trimethyl-chlor-ammoniumhydroxyd, $[N(CH_3)_3Cl]OH$ (III), isomer mit Trimethyl-hydroxyl-ammoniumchlorid, $[N(CH_3)_3OH]Cl$ (I), zu erwarten. Die weitere Umwandlung dieses unbeständigen Zwischenprodukts vollzieht sich genau wie nach der Hypothese von Willstätter unter Spaltung in Dimethyl-chlor-amin und Methylalkohol. Nach dieser Erklärung kann also den Aminoxydsalzen die Ammoniumformel (I) verbleiben; sie hat aber zur Voraussetzung eine eigentümliche Art von Isomerie beim Stickstoff, wie sie auch in der Tat von Hantzsch zur Deutung der beobachteten Erscheinungen angenommen wird. Obwohl auch ich eine derartige Isomerie beim Stickstoff auf Grund von Tatsachen, über die an anderer Stelle berichtet wird, als vorhanden erachte, glaube ich doch nicht, daß sie hier eine Rolle spielt, denn die Reaktion nimmt einen ganz anderen und zwar wahrscheinlich folgenden Verlauf:

Als erstes Einwirkungsprodukt der unterchlorigen Säure auf Trimethylamin ist Trimethyl-amin-dichlorid anzunehmen; Lösungen von unterchloriger Säure oder ihren Salzen enthalten genügend freies Chlor, um die Bildung einer solchen Verbindung möglich erscheinen zu lassen:



Als Trialkylamin-dihalogenid³⁾ ist dieser Körper sehr unbeständig und zerfällt rasch in Salzsäure und Dimethyl-methylen-ammoniumchlorid:

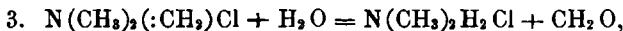


¹⁾ a. a. O.

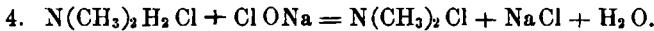
²⁾ A. Hantzsch, B. 38, 2163 [1905].

³⁾ Vgl. A. Hantzsch und W. Graf, B. 38, 2157 [1905]. Ähnlich ist die Spaltung des Diisobutyl-chlor-amins in Salzsäure und Isobutyl-isobutyliden-amin (A. Berg, A. ch. [7] 3, 344 [1894]) u. anderes.

Auch dieses erleidet alsbald eine weitere Spaltung in Formaldehyd und Dimethylamin-chlorhydrat:

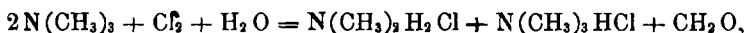


und letzteres endlich reagiert mit Hypochlorit in bekannter Weise unter Bildung von Dimethyl-chlor-amin:



Die hier gegebene Erklärung unterscheidet sich von der von Willstätter und von der von Hantzsch wesentlich in zwei Punkten. Erstens erfordert danach die Umwandlung der tertiären Amine in die Dialkyl-chlor-amine nicht ein, sondern zwei Moleküle unterchloriger Säure. Damit steht im Einklang, daß Willstätter und Iglauer gute Ausbeuten an Chlor-nortropidin nur bei Verwendung von zwei bis drei Molekülen unterchloriger Säure erhielten. Durch die nachstehenden Versuche mit Trimethyl- und Triäthylamin wird diese Erfahrung bestätigt. Zweitens entsteht nach obigem Schema als anderes Hauptprodukt der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trialkylamin neben Dialkylchloramin nicht Alkohol, sondern Aldehyd. In der Tat bilden sich nun bei der Reaktion zwischen Natriumhypochlorit oder Chlorkalk und Trimethyl- oder Triäthylamin große Mengen von Form- bzw. Acetaldehyd, und zwar ist dieser Aldehyd direkt abgespalten, nicht nachträglich durch Oxydation primär gebildeten Alkohols entstanden, denn die Alkohole werden unter den gleichen Bedingungen nicht zu Alkohol oxydiert. Auch der an sich gezwungene Einwand, daß die Alkohole im Entstehungszustande reaktionsfähiger seien, ist hinfällig, denn die Oxydation sollte dann nicht bei den Aldehyden stehen bleiben, sondern direkt zu den Säuren führen.

Gegen die oben vertretene Auffassung spricht auf den ersten Blick, daß freies Chlor nicht oder nur spurenweise die einfachen tertiären Amine in Dialkyl-chlor-amine umzuwandeln vermag. Bei näherer Betrachtung aber erkennt man, daß das gar nicht anders zu erwarten ist. In erster Linie verläuft die Einwirkung des freien Chlors tatsächlich nach den angeführten Gleichungen. Faßt man die drei ersten derselben in eine zusammen, so ergibt sich:



d. h. sobald auf zwei Moleküle Amin nur ein Molekül Chlor in Reaktion getreten ist, ist unter gleichzeitiger Bildung von Dialkylamin schon alles vorhandene Amin in das Chlorhydrat übergeführt. Auf die Salze der Amine aber wirkt Chlor nicht mehr so, wie auf die freien

Amine ein¹⁾); das macht es auch erklärlich, daß freie unterchlorige Säure wenigstens mit den einfachen tertiären Aminen nicht so glatt unter Dialkyl-chlor-amin-Bildung reagiert als ihre Salze; die sich bildende Salzsäure wirkt auch in diesem Falle störend. Das Experiment bestätigt diese Ableitung aufs beste: bringt man z. B. Triäthylamin und Chlor in wäßriger Lösung zusammen, so wird sofort Chlor verbraucht, und es läßt sich in der Flüssigkeit Aldehyd nachweisen. Äthylalkohol wird unter denselben Umständen nicht, oder jedenfalls nicht in dem Maße zu Acetaldehyd oxydiert, daß er sich mit der stets angewendeten Methode (Umwandlung in das *p*-Nitro-phenylhydrazon) nachweisen ließe. Also auch hier kann der Aldehyd nur primär durch direkte Abspaltung aus dem tertiären Amin gebildet sein. Bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Chlor und Triäthylamin bleibt, wie nach obigem Schema zu erwarten, ein Teil des Chlors unverbraucht; die Lösung enthält neben großen Mengen von unverändertem Triäthylamin-chlorhydrat auch Diäthylamin-chlorhydrat.

Nach diesen Ausführungen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die früher angenommene Analogie in der Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine mit der von J. v. Braun²⁾ studierten Bromcyan-Reaktion nicht besteht. Aber vielleicht nimmt die letztere manchmal einen dem hier beschriebenen ähnlichen Verlauf; Andeutungen dafür sind vorhanden.

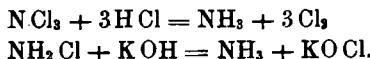
Es erscheint auf den ersten Blick sonderbar, daß Trimethylamin-dichlorid (oder -dibromid) mit Alkalien nicht wenigstens zum Teil Trimethylamin-oxyd liefert³⁾. Wenn man aber das Verhalten anderer Chlor-Stickstoff-Verbindungen berücksichtigt, so muß man die Reaktion durchaus normal nennen. Es liefert auch der gewöhnliche Chlorstickstoff bei der Hydrolyse mit starker Salzsäure nicht salpetrige Säure, sondern Ammoniak, und ebenso geben die Alkylchloramine nicht Alkylhydroxylamine und Salzsäure, sondern Amin und Chlor, das Monochloramin, NH₂Cl, mit Kali nicht Hydroxylamin, sondern Ammoniak und Stickstoff. Es wird also in allen diesen

¹⁾ Man könnte wohl erwarten, daß das Chlor eher mit dem gebildeten Dimethylamin, als mit unverändertem Trimethylamin reagiere, und daß es so doch zur Bildung von Dimethyl-chlor-amin käme. Etwa auf diese Weise entstandenes Chloramin würde indessen sofort mit noch vorhandenem freien Trimethylamin sich umsetzen (W. E. Kahn, Dissertation, München 1904, S. 87).

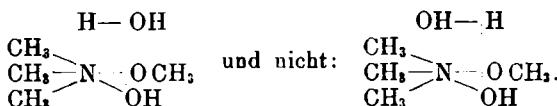
²⁾ B. 38, 1438, 2728, 2734 [1900]; 35, 1279 [1902].

³⁾ A. Hantzsch und W. Graf, B. 38, 2161 [1905].

Fällen das Chlor nicht durch die Hydroxylgruppe, sondern unter Rückbildung von Chlor oder Hypochlorit durch Wasserstoff ersetzt:



Es gilt also ganz allgemein: Halogen, welches in nicht ionisierbarer Form an Stickstoff gebunden ist, wird bei der Verseifung nicht als Halogenwasserstoff abgespalten und gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern durch Wasserstoff ersetzt; das Halogen tritt als solches oder als unterhalogeniges saures Salz aus, je nachdem man in saurer oder alkalischer Lösung verseift. — Mit dieser Reaktion durchaus in Parallele zu setzen ist die Spaltung des Trimethyl-methoxyl-ammoniumhydroxyds, die gleichzeitig an anderer Stelle beschrieben wird, in Trimethylamin, Formaldehyd und Wasser und nicht in Trimethylamin-oxyd und Methylalkohol, also entsprechend dem Schema:



Für die Beschaffung der kostspieligen Ausgangsmaterialien standen mir Mittel von der Jagor-Stiftung zur Verfügung, wofür ich dieser Stiftung herzlichsten Dank sage.

Experimentelles.

Dimethyl-chlor-amin aus Trimethyl-amin.

Das für den folgenden Versuch verwendete Trimethylamin-chlorhydrat wurde nach dem Verfahren von E. Schmidt¹⁾ durch Destillation von Tetramethyl-ammoniumhydroxyd gewonnen²⁾. Das übergehende Trimethylamin wurde in Salzsäure aufgefangen, eingedampft und das Chlorhydrat aus Alkohol umkrystallisiert.

¹⁾ A. 267, 255 [1892].

2) Eine große Reihe von Versuchen wurde anfangs mit den käuflichen Präparaten von Trimethylamin-chlorhydrat und Trimethylamin ausgeführt. Es ergaben sich dabei zunächst ganz unerklärliche, stark von einander abweichende Resultate, als deren Ursache schließlich die ungeheure Unreinheit der käuflichen Trimethylamin-Präparate erkannt wurde. Wir haben Präparate in der Hand gehabt, welche trotz eines dem reinen Trimethylamin-chlorhydrat entsprechenden Chlorgehalts noch nicht zur Hälfte aus den Chlorhydraten flüchtiger Amine bestanden, sondern 55% Tetramethylammoniumchlorid enthielten. Der geringere Chlorgehalt dieses Bestandteils wurde auf der anderen Seite durch die Beimischung von Chlorammonium, Mono- und Dimethylamin-chlorhydrat aufgewogen. Die Verunreinigung mit

150 g Chlorkalk mit ca. 30% wirksamem Chlor werden mit 200 ccm Wasser in einem geräumigen Fraktionierkolben übergossen und 200 g Eis zugegeben. Durch einen Tropftrichter läßt man dazu eine Lösung von 10 g Trimethylamin-chlorhydrat in 30 ccm Wasser im Lauf von etwa 10 Minuten unter kräftigem Umschütteln und äußerer Kühlung mit Eiswasser zufließen. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter sehr starker Erwärmung; wenn etwa die Hälfte der Aminlösung eingelaufen ist, ist das Eis im Kolben bereits verbraucht. Nach beendeter Umsetzung nimmt man die warm gewordene Flüssigkeit aus dem Eiswasser heraus und erhitzt. Sehr rasch sammelt sich in der mit Eis gekühlten Vorlage ein gelbliches Öl; man destilliert im ganzen etwa 15 ccm über. Der bei weitem größte Teil des Öls ist bereits übergegangen, wenn die ersten Wassertropfen kommen. Das wäßrige Destillat muß neutral oder höchstens ganz schwach alkalisch reagieren. Die Rohausbeute beträgt 5—6 ccm Öl. Es wird wiederholt mit wenig Wasser und stark verdünnter Schwefelsäure gewaschen, mit Chlorcalcium einige Stunden getrocknet und destilliert. Bei 49° geben die ersten Tropfen über, die Temperatur steigt ganz rasch auf 51°, und dann geht alles bis auf einen geringen Rückstand bis 55° über.

Der Siedepunkt des Dimethyl-chloramins, $N(CH_3)_2Cl$, ist zu 46°, der des Methyl-dichlor-amins, $N(CH_3)Cl_2$, zu 59—60°, das spezifische Gewicht des ersteren zu 0.989 angegeben. Das oben gewonnene Präparat sinkt eben unter Wasser unter; dies, sowie der Siedepunkt machen es wahrscheinlich, daß ein Gemisch von Dimethyl-monochlor- und Monomethyl-dichlor-amin vorliegt.

Tetramethyl-ammoniumchlorid läßt sich leicht qualitativ durch Zusatz von Kaliumjodid zu der ziemlich konzentrierten wäßrigen Lösung erkennen; es fällt sofort das schwer lösliche Jodid aus, dessen Menge durch Zusatz von Natronlauge noch vermehrt wird. Trimethylamin liefert zwar auch ein schwer lösliches Jodid, welches aber durch Natronlauge sofort gelöst wird. — Es gelang nicht, durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol derartige Präparate zu reinigen. Es ist daher auch recht fraglich, ob T. S. Moore und T. F. Winmill (Soc. 101, 1636 [1912]), welche durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigte Kahlbaumsche Präparate der aliphatischen Aminchlorhydrate für Leitfähigkeitsbestimmungen und Ähnliches verwandten, für derartige Messungen genügend reines Material in Händen hatten. Die Abtrennung der quartären Ammoniumbase läßt sich natürlich leicht durch Destillation bewerkstelligen, indessen stellen auch die so gewonnenen Präparate, ebenso wie die käuflichen 33-proz. Lösungen der freien Base, kein reines Trimethylamin vor, sondern sie enthalten, wie vielfache Analysen zeigten, stets auch die niederen Aminbasen und selbst Ammoniak. Ein Versuch, durch Behandlung mit salpetriger Säure reines Trimethylamin zu gewinnen, bestätigte nur die Erfahrung von E. Schmidt (A. 267, 259 [1892]).

Wiederholt mit Präparaten verschiedener Darstellung nach A. Berg¹⁾ ausgeführte Chlorbestimmungen bestätigen diesen Schluß; eine bei 53° siedende Fraktion hatte z. B. einen Chlorgehalt von 52.9% (ber. auf $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 44.6%, auf $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 71.0% Chlor). Um jeden Zweifel an der Natur der Substanz auszuschließen, wurde eine Probe mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert; es ergab sich wesentlich Dimethylamin, wie aus den Analysen des fraktioniert gefallten Platinsalzes erkannt wurde. — Die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Hypochlorit auf Trimethylamin neben Dimethylchloramin auch Monomethyl-dichloramin gebildet wird, steht im Einklang mit einer alten Angabe von A. W. Hofmann²⁾, welcher fand, daß sekundäre Amine mit Natronlauge und Brom (einem Mol.) primäre Amine liefern. Mit einem Überschuß von Halogen behandelt, müssen diese natürlich Dihalogenamine liefern, und so ist offenbar die Bildung des Monomethyl-dichloramins hier zu erklären. Es kommt hinzu die große Zersetzungsfähigkeit des Dimethylchloramins, welches sich schon beim Aufbewahren³⁾ und Destillieren verändert; so zeigte z. B. ein frisch bereitetes und rasch überdestilliertes Präparat bereits einen etwa 1% höheren Chlorgehalt, als das nicht destillierte Rohprodukt.

Gute Ausbeuten an Chloramin erhält man nur bei Verwendung eines großen Überschusses von Chlorkalk. Nimmt man weniger als zwei Mol., so entstehen sehr geringe Mengen oder selbst nur durch den Geruch nachweisbare Spuren; mit viel Chlorkalk dagegen erzielt man, wie zahlreiche Versuche zeigten, stets ungefähr die oben angegebene Ausbeute. Schwieriger ist es, mit Natriumhypochlorit die richtigen Versuchsbedingungen zu finden; die Ausbeuten blieben stets hinter den mit Chlorkalk erreichten zurück. Auch in diesem Falle tritt bei Anwendung von nur ein bis zwei Molen Hypochlorit die Bildung von Chloramin fast gar nicht ein; das tertiäre Amin wird, soweit es überhaupt angegriffen wird, der Hauptsache nach in sekundäres Amin umgewandelt. Folgender, mit einem wiederholt umkristallisierten, käuflichen Präparat ausgeführter Versuch zeigt dies deutlich:

10 g Trimethylamin-chlorhydrat, verunreinigt durch 3.5 g Tetramethylammoniumchlorid, wurden in wenig Wasser gelöst und durch einen Tropftrichter zu 190 ccm neutralisierter⁴⁾ Natriumhypochlorit-Lösung, enthaltend 1½ Mol. NaOCl auf das wirklich vorhandene Trimethylamin-chlorhydrat, zulaufen gelassen. Beim Erhitzen gingen mit dem ersten Wassertropfen 0.6 g Chloramin über. Der sauer reagierende Destillationsrückstand wurde auf 500 ccm aufgefüllt und dann 400 ccm nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge in 100 ccm normale Salzsäure destilliert. Es wurden 43.5 ccm neu-

¹⁾ A. ch. [7] 3, 317 [1894].

²⁾ B. 16, 558 [1883].

³⁾ A. Berg, A. ch. [7] 3, 319 [1894].

⁴⁾ A. Berg, A. ch. [7] 3, 315 [1894].

tralisiert; das ergibt auf die Gesamtmenge umgerechnet 54.4 ccm. Unter der Annahme, daß das gesamte flüchtige Amin unverändertes Trimethylamin wäre, berechnet sich daraus der Gehalt des Destillats auf 5.2 g Trimethylamin-chlorhydrat. In Wirklichkeit bestand aber etwa ein Viertel aus Dimethylamin-chlorhydrat: Ein Zwanzigstel des Destillats wurde eingedampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit Platinchlorid gefällt. Es fielen 0.52 g Platindoppelsalz mit einem Gehalt von 37.35 % Platin aus, während 0.57 g zu erwarten waren. Da das Trimethylaminsalz 36.96, das Dimethylaminsalz 39.03 % Platin enthält, so kann man aus der obigen Platinanalyse schließen, daß diese Fällung zu etwa einem Fünftel aus Dimethylamin-chloroplatinat bestand. Weil man auch den nicht mit ausgefällten Rest als überwiegend aus dem leichter löslichen Dimethylaminsalz bestehend betrachten kann¹⁾, ergibt sich schätzungsweise die oben angegebene Zusammensetzung der überdestillierten Amine.

Die abgesprengte Methylgruppe findet man als Formaldehyd wieder, und zwar der Hauptsache nach im Destillationsrückstand, zum geringeren Teil in dem ursprünglichen, das Chloramin enthaltenden Destillat. Im ersten wurden 1.1 g, im letzteren 0.2 g Formaldehyd gefunden. Die Bestimmung erfolgte durch Fällung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin; der Schmelzpunkt des Hydrazons lag nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 180°²⁾.

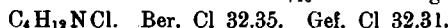
Fassen wir die Resultate des Versuches zusammen, so ergibt sich, daß von den angewandten 6.5 g Trimethylamin-chlorhydrat 4 g unverändert wiedergewonnen wurden, während der Rest unter Abspaltung von Formaldehyd, und zwar zu zwei Dritteln zu Dimethylamin, zu einem Drittel unter Bildung von Chloramin zerfiel. Das Chloramin bestand in diesem Falle etwa zur Hälfte aus Monomethyl-dichlor-amin (gef. 56.6 % Chlor), dessen Bildung aus Trimethylamin unter Abspaltung von zwei Molekülen Formaldehyd erfolgen muß. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die gefundenen Mengen von Dimethylamin, Chloramin und Formaldehyd in genügender Übereinstimmung stehen. Andere Produkte als diese entstehen bei Verwendung von reinem Trimethylamin-chlorhydrat nicht, insbesondere bilden sich kein Stickstoff, keine Salpetersäure und kein Tetramethyl-ammoniumchlorid. Auf letzteres wurde ganz besonders genau geprüft; sein Nichtauftreten beweist, daß bei der Reaktion nicht intermediär Methylchlorid abgespalten wird, denn dieses vereinigt sich außerordentlich schnell mit Trimethylamin zu Tetramethyl-ammoniumchlorid:

¹⁾ Eine direkte Bestätigung war unmöglich, da das Filtrat infolge seines Gehaltes an Formaldehyd sich beim Eindampfen unter Platinabscheidung zersetzte.

²⁾ E. Bamberger, B. 32, 1807 [1899].

Als durch eine Lösung von 9 g Trimethylamin in 150 ccm Wasser 10 g Methylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur durchgeleitet wurden, gingen trotz der ungünstigen Versuchsbedingungen etwa 25 % des Trimethylamins in Tetramethyl-ammoniumchlorid über. Denn beim Eindampfen hinterblieben 4.1 g Rückstand, der sich bei der Analyse als reines Tetramethyl-ammoniumchlorid erwies.

0.1476 g Sbst. verbrauchten 13.45 ccm n_{10} -Silberlösung.



Diäthyl-chlor-amin aus Triäthyl-amin.

Das käufliche Präparat von Triäthylamin-chlorhydrat war nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol analysenrein. Eine Lösung von 10 g des reinen Salzes in 25 ccm Wasser wird zu einem Gemisch von 50 g Chlorkalk (mit etwa 30 % wirksamem Chlor) und 50 ccm Wasser allmählich im Verlauf einer Viertelstunde zugegeben. Die Flüssigkeit wird sehr heiß und gegen Ende beginnt bereits ein Öl überzudestillieren. Man erhitzt, bis etwa 20 ccm übergegangen sind. Das stark alkalisch reagierende Destillat besteht aus zwei Schichten, einer wässrigen und einer darüber schwimmenden ölichen. Man wäscht mit stark verdünnter Schwefelsäure, bis das Öl Lackmus nicht mehr bläut; es wird dabei schwerer als Wasser. Die Waschflüssigkeit wird in den Fraktionierkolben zurückgegeben, nachdem man dessen Inhalt abgekühlt und um 50 g Chlorkalk und 50 ccm Wasser vermehrt hat. Beim Zusammengeben wird nochmals eine erhebliche Wärmemenge frei. Man erhitzt von neuem zum Sieden, das Destillat (15 ccm) reagiert nunmehr neutral und das Öl sinkt im Wasser unter. Es wird mit dem zuerst erhaltenen vereinigt (zusammen 7.5 ccm), mit stark verdünnter Schwefelsäure und schließlich mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Bis 75° steigt der Thermometer sofort; zwischen 75° und 85° geht etwa ein Fünftel, der Rest bis auf eine geringe Menge Krystalle (wohl Diäthylaminchlorhydrat)¹⁾ bis 95° über.

Der unscharfe Siedepunkt und das spezifische Gewicht deuten auch hier darauf hin, daß kein reines Diäthyl-chloramin (Sdp. 91°, Dichte 0.943) vorliegt, sondern ein Gemisch mit Äthyl-dichloramin (Sdp. 88—89°, Dichte 1.23). Möglicherweise kommt auch eine Verunreinigung mit Chloroform in Frage; nach der Zersetzung des Chloramin-Vorlaufs mit starker Salzsäure blieb ein Tröpfchen zurück, welches durch den Geruch nicht ganz sicher als Chloroform zu identifizieren war^{2).}

In dem obigen Versuch ist ein großer Überschuß von Chlorkalk verwendet. Nimmt man weniger, so werden die Ausbeuten an Chloramin ge-

¹⁾ A. Berg, A. ch. [7] 8, 336 [1894].

²⁾ Vergl. auch J. Tscherniak, B. 9, 143 [1876].

riger oder gleich Null. Dafür wird dann ein Teil des Triäthylamins in Diäthylamin umgewandelt, wie aus folgendem, mit Natriumhypochlorit ausgeführten Versuch hervorgeht. 30 g Triäthylamin-chlorhydrat wurden in drei Portionen mit je 100 ccm neutralisierter Natriumhypochlorit-Lösung (enthaltend 1 Mol. NaOCl) zusammengebracht. Beim Einfüßen der konzentrierten wässrigen Lösung des Salzes in die Hypochloritlauge trat eine Trübung ($(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2?$) auf, die alsbald wieder verschwand. Bei der Destillation gingen nur Spuren von Chloramin über, dagegen gab das Destillat mit *p*-Nitrophenylhydrazin starke Reaktion auf Acetaldehyd. Die Rückstände der drei Portionen wurden vereinigt und salzsauer eingedampft. Durch Ausziehen mit Alkohol und Umkristallisieren wurde etwa die Hälfte des angewandten Triäthylamin-chlorhydrats rein zurückgewonnen, die Mutterlauge davon aber lieferte beim Einengen und beim Fällen mit Äther zwei Fraktionen von 5 und 6 g, deren erste etwa 1 und deren zweite fast 2% zu viel Chlor enthielt. Bei weiterem Umkristallisieren dieser Fraktionen wurden schließlich Präparate erhalten, die fast den für Diäthylamin-chlorhydrat berechneten Chlorgehalt aufwiesen (gef. 31.3% Cl, ber. für Triäthylamin-chlorhydrat: 25.8% Cl, Diäthylamin-chlorhydrat: 32.4% Cl).

Der bei der Einwirkung von Hypochloriten auf tertiäre Amine stets entstehende Aldehyd ist kein nachträgliches Oxydationsprodukt primär gebildeten Alkohols, denn Alkohole werden unter den Versuchsbedingungen nicht zu Aldehyd oxydiert. Das folgt aus nachstehenden drei Parallelversuchen, die sämtlich mit einer käuflichen alkalischen Natriumhypochlorit-Lösung ausgeführt wurden, von der 5 ccm nach dem Ansäuern bei Gegenwart von Jodkalium 15.18 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfatlösung entsprachen.

1. 0.1—0.15 g reines Trimethylamin-chlorhydrat wurden in 25 ccm Natriumhypochlorit-Lösung gelöst. Nach zwei Minuten entsprachen 5 ccm nur noch 3.5, nach 7 Minuten 3.1 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfatlösung; es war also bereits nach dieser Zeit der größte Teil des Hypochlorits verbraucht. Das überschüssige Hypochlorit wurde nun, um den gebildeten Aldehyd als *p*-Nitrophenylhydrazon nachweisen zu können, durch Zusatz einer Schwefigsäure-Lösung von bekanntem Gehalt, der letzte Rest durch tropfenweise Zugabe der Thiosulfat-Lösung zerstört, bis ein Tropfen mit Jodkaliumlösung keine Jodabscheidung mehr gab. Die Zerstörung des Hypochlorits muß mit großer Sorgfalt und Vorsicht erfolgen, da unterchlorige Säure an sich mit *p*-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat eine Fällung erzeugt; ein Überschuß von schwefriger Säure ist unbedingt zu vermeiden, da schon recht geringe Mengen von schwefriger Säure die Abscheidung des Hydrazons verhindern, während das Vorhandensein von wenig Thiosulfat unschädlich ist. Auch ist darauf zu achten, daß die Reaktion schwach sauer ist, damit nicht *p*-Nitrophenylhydrazin selbst ausfällt. Versetzt man nun eine Probe mit einer filtrierten Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin-chlor-

hydrat, so beginnt in wenigen Augenblicken die charakteristische Abscheidung des Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons und binnen wenigen Minuten erstarrt das Ganze zu einem Haufwerk feiner gelber Nadelchen.

2. 1 ccm einer 3-prozentigen wässrigen Lösung von Methylalkohol wurde mit 25 ccm der Hypochloritlauge vermischt. Nach 2 Minuten entsprachen 5 ccm noch 14.43 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfat-Lösung und nach 8 Minuten desgleichen. Es ist also kaum mehr als 1% des zugesetzten Natriumhypochlorits verbraucht. Das letztere wurde dann wie oben zerstört; auf Zusatz von *p*-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat entstand auch nach Stunden kein Niederschlag.

3. In den Versuchen 1 und 2 könnten je etwa 0.03 g Formaldehyd entstehen; in einem 3. Versuch wurde daher das Verhalten einer solchen Menge Formaldehyd unter gleichen Bedingungen studiert. 1 ccm einer 3-prozentigen Formaldehydlösung wurde genau wie in 2 behandelt; ein nennenswerter Verbrauch von Hypochlorit trat nicht auf, die Lösung gab zum Schluß etwa ebenso starke Formaldehydreaktion wie bei 1.

In einem weiteren Versuch wurde der Verbrauch des Hypochlorits durch Trimethylamin quantitativ verfolgt: 0.146 g reines Chlorhydrat wurden in 25 ccm Natriumhypochlorit-Lösung ($= 75.6 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfat) aufgelöst. Nach einer Minute, d. i. so schnell als möglich, wurden 5 ccm herauspipettiert und titriert; es ergab sich ein Verbrauch von soviel Hypochlorit als 50.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfat-Lösung entspricht. In der nächsten Viertelstunde stieg der Verbrauch von Hypochlorit langsam an; nach 6 Minuten waren, in $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfat-Lösung ausgedrückt, 56.3, nach 10 Min. 57.9 und nach 15 Min. 61.0 ccm verbraucht. Es haben also trotz der starken Verdünnung nach 1 Minute bereits 1.6, nach 15 Minuten 2 Mol. Natriumhypochlorit mit dem Trimethylamin reagiert.

Mit freier unterchloriger Säure liefern die einfachen tertiären Amine keine nennenswerten Mengen von Chloraminen: 2 g reines Triäthylamin-chlorhydrat wurden mit Natronlauge in eine eisgekühlte Vorlage destilliert und mit 50 ccm einer frisch bereiteten 3-prozentigen Unterchlorigsäure-Lösung (ca. 2 Mol.) versetzt. Unter schwacher Gasentwicklung (wahrscheinlich Chlor) trübt sich die Flüssigkeit allmählich, und beim Erhitzen geht ein gelber Tropfen von Chloramin über. Der Rückstand enthält noch viel unverbrauchte unterchlorige Säure. Ganz dasselbe wurde auch mit Trimethylamin beobachtet. Trimethylamin-oxyd entsteht dabei nicht.

Ähnlich verhalten sich die Chlorhydrate beider Amine. Beim Übergießen mit 3-prozentiger unterchloriger Säure entsteht nicht einmal eine Trübung. Dimethylamin-chlorhydrat liefert unter den gleichen Bedingungen eine Trübung, die aber auf Zusatz von etwas Wasser sofort wieder verschwindet und bei Gegenwart von genügend freier Salzsäure überhaupt ausbleibt ($\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}_2$?).

Bringt man Triäthylamin-chlorhydrat mit Chlorwasser zusammen, so wird kein Chlor verbraucht, wie man sich leicht durch colorimetrischen Vergleich des Chlorwassers an sich und der mit dem Aminsalz versetzten Probe überzeugen kann. Dimethylamin-chlorhydrat verhält sich auch in diesem Falle anders, das Chlorwasser wird entfärbt. — Genau studiert wurde noch die Umsetzung von freiem Triäthylamin mit Chlorwasser:

5 g reines Triäthylamin-chlorhydrat wurden mit Natronlauge direkt in 500 ccm Chlorwasser (enthaltend 4.2 g Chlor = etwa 1.5 Mol.) destilliert. Trübung trat nicht auf, doch stellte sich im Verlauf von Stunden deutlich der Geruch nach Chloramin ein. Als alles Amin überdestilliert war, war die Farbe des Chlors noch nicht ganz verschwunden und auch nach drei Stunden waren einer Titration zufolge erst 3 g Chlor verbraucht. Eine Probe der auf 575 ccm angewachsenen Flüssigkeit gab nach vorsichtiger Zerstörung des Chlors (siehe oben) starke Aldehydreaktion. 400 ccm davon wurden eingedampft und die hinterbleibende Krystallmasse zur Gewichtskonstanz getrocknet (3.4 g, das ist ungefähr die zu erwartende Menge Aminchlorhydrate). Dieser Rückstand bestand ausschließlich aus den Chlorhydraten flüchtiger Amine, denn durch nochmaliges Übertreiben mit Natronlauge wurde seine Menge nicht vermindert. Von dieser Substanz wurden 0.22 g in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.35 g Platinchloridchlorwasserstoffsaure in 2 ccm absolutem Alkohol gefällt, mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen und getrocknet. Es waren 0.30 g Platinsalz mit 31.9 % Platin, wodurch es als reines Platinsalz des Triäthylamins erwiesen ist (ber. 31.9 %). Die Mutterlauge wurde eingedampft und unter Zusatz von noch etwas Platinchlorid wieder in 2 ccm absolutem Alkohol aufgenommen. Es blieben 0.11 g ungelöst mit 33.4 % Platin. Diese Krystallisation bestand demnach zur Hälfte aus dem Platinsalz des Diäthylamins (ber. 35.1 % Platin). In der Mutterlauge müssen noch etwa 0.08 g stecken; setzt man diesen leichtest löslichen Anteil als wesentlich aus Diäthylaminsalz bestehend in Rechnung, so ergibt sich, daß etwa der vierte Teil des angewandten Triäthylamins in Diäthylamin umgewandelt ist.

Bei einem zweiten mit 2 g Triäthylamin-chlorhydrat in der gleichen Weise angestellten Versuch wurde die gebildete Menge Acetaldehyd bestimmt. Der Versuch wurde sofort unterbrochen, als alles Triäthylamin in das Chlorwasser eindestilliert war ($\frac{3}{4}$ Stunden) und eine Probe (40 ccm) der Gesamtflüssigkeit (260 ccm) unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln mit *p*-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat gefällt. Es fielen 0.086 g vom Schmp. 115—125°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war der richtige Schmelzpunkt des Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons 128° erreicht. Berechnet man daraus die Gesamtmenge des entstandenen Aldehyds, so ergeben sich 0.06 g.

Auch hier läßt sich nachweisen, daß der Acetaldehyd nicht aus zunächst abgespaltenem Alkohol durch Oxydation gebildet ist: Eine Mischung von 10 ccm einer 1-prozentigen Alkohol-Lösung mit 50 ccm des auch oben verwendeten Chlorwassers gab nach einstündigem Stehen keine Hydrazonfallung

obwohl etwa gebildeter Acetaldehyd noch bei einer Verdünnung von 1:6000 nach der angegebenen Methode leicht nachweisbar ist. — Bei längerer Einwirkungsdauer wirkt Chlor merklich auf Äthylalkohol ein, und es entstehen dann auch geringe Mengen von Acetaldehyd. In einer Mischung von 46 ccm einer 1-prozentigen Alkohollösung und 111 ccm Chlorwasser, enthaltend gerade 1 Mol. Cl₂, waren nach 2 Minuten 13, nach 10' 15, nach 60' 32 und nach 180' 61 % des Chlors verbraucht. Es waren aber nach dieser Zeit im ganzen nicht mehr als 4 % des Alkohols in Aldehyd verwandelt, wie wiederum mit Hilfe der Hydrazonméthode festgestellt wurde.

Nach der Gleichung

$2 N(C_2H_5)_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow N(C_2H_5)_2HCl + N(C_2H_5)_2H_2Cl + C_2H_4O$

sollte bei der Wechselwirkung zwischen Chlor und Triäthylamin die Hälfte des Triäthylamins in Diäthylamin umgewandelt werden und die entsprechende Menge Acetaldehyd entstehen. Statt dessen ist oben nur halb soviel Diäthylamin und gar nur ein Fünftel Acetaldehyd gefunden worden. Es ist das wohl so zu erklären, daß durch Nebenreaktionen mehr Säure entsteht und dadurch Triäthylamin der weiteren Einwirkung des Chlors entzogen wird. Diese Fehlerquelle muß besonders ins Gewicht fallen, wenn wie oben das Amin allmählich in das Chlorwasser hineindestilliert wird. Es sei daher noch ein Versuch beschrieben, in dem dieser Fehler vermieden ist; er zeigt gleichzeitig, wie ungeheuer schnell sich die Reaktion zwischen Triäthylamin und Chlor vollendet.

0.275 g Triäthylamin-chlorhydrat ($\frac{2}{1000}$ Mol.) werden in 20 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Natronlauge (das ist gerade soviel Natronlauge, daß alles Amin in Freiheit gesetzt wird) gelöst und mit 25 ccm Chlorwasser (bei Gegenwart von Jodkalium 45.0 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfat-Lösung entsprechend) vermischt. Unmittelbar nach dem Zusammengießen wurde eine Probe titriert; es waren 12 ccm des Chlorwassers verbraucht, während nach der angeführten Gleichung sich 11.1 ccm berechnen. Der Versuch wurde nun sofort durch Zusatz von schwefriger Säure usw. unterbrochen und der Aldehyd bestimmt. Es wurden aus den noch vorhandenen vier Fünfteln der Anfangsflüssigkeit 0.040 g Hydrazon isoliert. Die Ausbeute an Aldehyd ist also in der Tat, wenn auch nicht sehr viel höher, nämlich 30 % der Theorie.

Bei einem großen Teil der obigen Versuche erfreute ich mich der ausgezeichneten Mitwirkung von Hrn. Dr. K. Bratring.