

kommen durchsichtig und anscheinend monoklin sind. So dargestellt, enthält es aber zwei Moleküle Krystallwasser:

0.3301 g Sbst.: 0.0932 g Pt.

$(C_6H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 28.6. Gef. Pt 28.2.

Das Salz wurde an der Luft auf Thon getrocknet. Eine andere Probe wurde zerrieben und etwa zwei Wochen über Chlorcalcium aufbewahrt. Es erwies sich dann als wasserfrei:

0.2343 g Sbst.: 0.0716 g Pt.

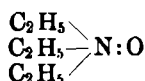
$(C_6H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ Ber. Pt 30.20. Gef. Pt 30.56.

168. Arthur Lachman: Ueber das Bewad'sche Triäthylaminoxid.

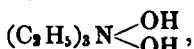
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der University of Oregon.]
(Eingeg. am 30. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Aus den in der vorangehenden Mittheilung erwähnten Gründen ist es mir nicht möglich, die ursprünglich geplante ausführliche Untersuchung über das Bewad'sche Triäthylaminoxid fortzusetzen; um aber den mit den Aminoxiden beschäftigten Forschern einige Mühe und Zeit zu ersparen, wird eine Mittheilung meiner Darstellungsmethode und sonstigen Beobachtungen vielleicht willkommen sein.

Wie in der vorangehenden Abhandlung dargethan ist, haben Dunstan und Goulding höchst wahrscheinlich ein Isomeres dieser Bewad'schen Verbindung entdeckt. Bewad selbst hat seine Verbindung analysirt und durch Reduction zu Triäthylamin die Bindungsart der drei Aethylgruppen nachgewiesen. Dasselbe haben Dunstan und Goulding mit den von ihnen entdeckten Körpern gethan, sodass es nach den bis jetzt mitgetheilten Erfahrungen zwei Substanzen genau derselben Constitution



gibt. In der That besitzen diese beiden Verbindungen grundverschiedene Eigenschaften. Allerdings bleibt die thatsächliche Identität der Zusammensetzung noch schärfer zu beweisen, obwohl diese Constatirung dritterseits nur zur Verstärkung der Gewissheit beitragen kann. Die nächstliegende Annahme, die Dunstan-Goulding'sche Verbindung sei ein Aminoxyhydrat:



während der älteren Verbindung die wirkliche Aminoxydformel zukommt, wird dadurch widerlegt, dass beide Körper aus Halogen-

wasserstoffsalzen, also aus Substanzen genau gleicher Constitution, durch Basen in Freiheit gesetzt werden. Die Aufklärung der Isomerie steht demnach noch aus.

Darstellung des Triäthylaminoxys.

Wie schon vor einiger Zeit mitgetheilt wurde¹⁾, erhält man bei der Darstellung des Triäthylaminoxys eine weit bessere Ausbeute, auf Nitroäthan berechnet, wenn man die von Bewad²⁾ empfohlene Menge Zinkäthyl (nämlich ein Molekül) verdoppelt. Zwar giebt Bewad an, dass unter solchen Umständen kein Triäthylaminoxid, sondern ein neutraler Körper entsteht; darin befindet sich aber Bewad im Irrthum, denn ich erhielt immer vorzügliche Ausbeuten an Aminoxyd und fand keine Spur des zweiten Körpers. Da nun ferner das Zinkäthyl, nach der von mir angegebenen Methode³⁾, ein bei Weitem leichter darzustellender Körper als das Nitroäthan ist, so empfiehlt es sich auch aus ökonomischen Rücksichten, das Nitroäthan auf Kosten des Zinkäthyls auszunutzen. Zu erwähnen bleibt aber, dass unter solchen Umständen das von Bewad beschriebene Additionsproduct nicht zur Ausscheidung gelangt; zu dessen Darstellung ist also die ursprüngliche Anordnung beizubehalten.

In einen mit Kohlensäure gefülltem Halbliterkolben giebt man 150 g Zinkäthyl und etwa 200 ccm trocknen Aether⁴⁾. Nach Zugabe der entsprechenden Menge Nitroäthan (46 g) verschliesst man den Kolben mit Korkstopfen und Steigrohr, welches Letztere zu einer nicht zu engen Capillare auszuziehen ist, da es sich leicht verstopft. Vorsichtshalber lässt man über Nacht in Wasser stehen (einmal ist mir ein Kolben in die Luft gegangen), und stellt dann den Kolben an einen dunklen, kühlen Ort hin. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch eine gleichzeitig erfolgende Farbenveränderung leicht verfolgen. Beim ersten Vermischen tritt sofort eine ziemlich intensive Gelbfärbung auf, welche allmählich verblasst. Nach etwa 14—16 Tagen ist die Flüssigkeit fast farblos und dann zur Weiterverarbeitung bereit. Es empfiehlt sich, etwa einmal täglich den Kolben nmzuschwenken, um einen nicht unerheblichen, amorphen, weissen Boden-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 21, 435.

²⁾ Diese Berichte 21, Ref. 479; 22, Ref. 250.

³⁾ Eine kurze Beschreibung dieser Methode befindet sich im Amer. Chem. Journ. 19, 410. Eine ausführliche Mittheilung soll demnächst erscheinen.

⁴⁾ Nach Squibb (das Citat ist mir entfallen) kann man Aether mittels Chlorcalcium vollständig entwässern. Ich habe diese Methode seit Jahren gebraucht und vorzüglich gefunden. Wendet man Aether vom Volumgewicht 0.720 g an, so ist die Entwässerung in einer Woche vollendet, und zum Gebrauch nur abzufiltriren. Man kann sich auf diese Weise leicht grosse Mengen Aethers in trockenem Zustande vorrätzig halten.

satz zu vertheilen. Zur Isolirung des Triäthylaminoxys giebt man nun in den Kolben etwa 300 ccm Aether und giesst das Gemisch langsam, unter tüchtigem Umrühren und Abkühlen, in folgende Lösung: Ammoniumsulfat 250 g, Ammoniakflüssigkeit 100 ccm, Wasser 500 ccm. In dieser Lösung ist das sofort ausgeschiedene Zinkhydroxyd leicht löslich; diese Methode ist deshalb bei allen Zinkäthylsynthesen sehr zu empfehlen¹⁾. Zum Schluss schüttelt man im Scheidetrichter tüchtig durch und äthert den Rückstand noch einmal aus. Die vereinigten Auszüge werden mehrere Male mit Salzsäure extrahirt, um sicher alle Base dem Aether zu entziehen; aus dem Aether kann man durch Verdunsten etwa 7 g Nitroäthan zurückgewinnen. Die salzsaure Lösung wird dann 4—5 Stunden auf dem Wasserbade eingedampft. Diese letztere Behandlung ist bei Leibe nicht zu unterlassen; sonstigen Falls geht in die gewünschte Base ein Körper über, welcher bei der Destillation den totalen Zerfall des Aminoxyds (wie es scheint, katalytisch) verursacht. Ich habe diese Erfahrung auf Kosten von 40 g der werthvollen Base gemacht. Durch die lange Erwärmung mit überschüssiger Säure wird dieser Körper zerstört.

Das dunkelgefärbte Hydrochlorat bringt man in überschüssige, starke Natronlauge und äthert aus, sobald die Flüssigkeit sich genügend abgekühlt hat. Die Hauptmenge des Aminoxyds schwimmt direct auf der Lauge und die geringe, noch in Lösung befindliche Menge wird durch zweimaliges Ausäthern leicht gewonnen. Man trocknet über Pottasche oder Aetzkali, destillirt den Aether vorsichtig ab (die Base ist mit Aether flüchtig) und fractionirt den Rückstand zwei bis drei Mal. Die Ausbeute an reinem Triäthylaminoxid beträgt etwa 30 g, statt 72 g berechnet (42 pCt. der Theorie). Berücksichtigt man das zurückgewonnene Nitroäthan, so erhöht sich die Ausbeute auf 48 pCt.

Eigenschaften des Triäthylaminoxys.

Leider habe ich im Anfang andere Ziele verfolgt, als das Triäthylaminoxid selbst näher zu beschreiben, und da ich später die Hauptmenge meines kostbaren Materials verloren habe, bietet sich jetzt keine Gelegenheit mehr, das Versäumte nachzuholen. Daher kann ich nur Bruchstücke beitragen; das Wenige wird aber vielleicht Anderen nützlich sein.

¹⁾ Der Hauptvorthiel dieser Methode liegt in der bedeutend geringeren Wärmenenge, welche bei der Zersetzung des Zinkäthyls frei wird. Sie ist in allen Fällen zu gebrauchen, in welchen das gesuchte Product von Ammoniak nicht angegriffen wird und in Wasser nicht übermässig löslich ist. Letzterer Umstand verbietet ihre Anwendung beim Diäthylhydroxylamin.

Analyse. Das zu diesem Zwecke gebrauchte Material war frisch destillirt, farblos und vom richtigen Siedepunkt. Immerhin lieferte die Stickstoffbestimmung nach Dumas zu hohe Zahlen.

0.1365 g Sbst.: 15.6 ccm N (15.5°, 751 mm). — 0.1092 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 746 mm).

$C_6H_{15}ON$. Ber. N 12.00. Gef. N 13.21, 13.52.

Es sei erwähnt, dass die Abwesenheit von Stickoxyden besonders festgestellt wurde. Das Triäthylaminoxid scheint sich demnach gerade wie das Diäthylhydroxylamin zu verhalten, und wohl wahrscheinlich aus demselben Grunde.

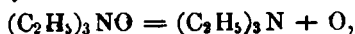
Während aber das Diäthylhydroxylamin nach Kjeldahl-Krüger die berechnete Menge Ammoniak lieferte, treten bei dem Aminoxid sofort Stickoxyde auf, wenn die Chromsäure einzuwirken beginnt. Diese Oxyde sind durch Geruch, Aussehen und Jodkaliumstärkepapier identificirt worden. Daher wurde nach dieser Methode viel zu wenig Stickstoff gefunden.

Ber. N 12.00 Gef. N 7.00.

Es ist die Thatsache von einiger Wichtigkeit in Bezug auf die Haftenergie des Sauerstoffs.

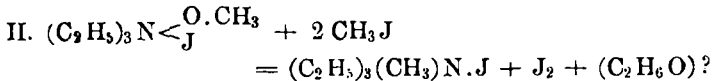
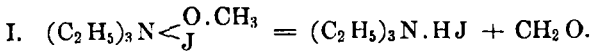
Salzsaures Salz. Versucht man durch Verdunsten berechneter Mengen Base und Salzsäure das salzsaure Salz zu erhalten, so verbleibt selbst nach peinlichster Vorsicht und mehrwöchentlichem Verweilen im Exsiccator nur ein gummiartiger Rückstand. Dampft man dagegen, wie in der Bewad'schen Vorschrift, eine stark saure Lösung zur Syrupdicke ein und lässt dann im Exsiccator stehen, so erhält man zwar grosse, prismatische Krystalle, die jedoch ungemein zerfliesslich sind und so viel der sauren Mutterlauge einschliessen, dass sie zur Analyse ungeeignet sind.

Verhalten in der Wärme. Das reine Aminoxid, wie schon früher mitgetheilt, ist unzersetzt flüchtig und besitzt bei 753 mm den corrigirten Sdp. 157—158°. Bei der oben erwähnten katalytischen Zersetzung wurde jedoch beobachtet, dass eine Fraction vom ungefähr richtigen Siedepunkt bei wiederholtem Destilliren schon unter 100° basische Dämpfe entwickelte, die sich wie Triäthylamin verhielten, während andererseits ein beträchtlicher Rückstand nunmehr verblieb, welcher nicht mehr ohne starke Zersetzung flüchtig war. Entwicklung von Sauerstoff konnte nicht beobachtet werden. Es scheint also, dass unter diesen Umständen das Triäthylaminoxid zwar nach folgender Gleichung in Triäthylamin und Sauerstoff zerfiel:



dass aber der Sauerstoff unter Bildung hochsiedender Oxydationsproducte verbraucht wurde.

Addition von Jodmethyl. Diese Reaction entwickelt binnen Kurzem soviel Wärme, dass das Gemisch zu sieden anfängt. Bringt man die Körper unter Kühlung zusammen und bewahrt einige Tage im Dunkeln auf, so wird viel Jod frei, und es bildet sich jodwasserstoffsäures Triäthylamin. Es entspricht dies den beiden Reactionen (unter Annahme vorangehender Addition)¹⁾:



Die erhaltene Menge Triäthylamin entsprach etwa 17 pCt. der nach Gleichung I berechneten; das freie Jod entsprach 32 pCt. der zweiten Gleichung. Leider wurde ich durch Krankheit an der Weiterführung dieser Reaction verhindert.

Condensationsreactionen. Triäthylaminoxid wurde 7 Stdn. auf 170° mit Anilin und Phenylhydrazin erhitzt, ohne dass sich irgend eine Reaction nachweisen liess. Es weist dies auf eine ziemlich starke Haftenergie des Sauerstoffs hin.

Oxydations- und Reductions-Erscheinungen. Folgende Reactionen wurden mit einer Lösung des salzsauren Salzes ausgeführt.

Fehling'sche Lösung: sofort in der Kälte reducirt.

Ammoniakalisches Silbernitrat: beim Erwärmen Silberspiegel.

Jodwasserstoff wird nach kurzem Kochen nicht reducirt.

Bichromat, Permanganat: sofort reducirt.

Zinnchlorür: in saurer Lösung ohne Einwirkung.

Zinnchlorür: in alkalischer Lösung schwach reducirt.

Bromwasser: sofort entfärbt.

Eisenchlorid: ohne Einwirkung.

Quecksilberchlorid: ohne Einwirkung.

Natriumnitrit: giebt sofort Stickoxyd.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass in der That das Bewad'sche Aminoxid den Hydroxylaminen, speciell dem Diäthylhydroxylamin, sehr nahe verwandt sein muss. Dadurch wird die Isomerie mit dem Dunstan-Goulding'schen Triäthylloxamin nur räthselhafter. Zunächst muss aber durch einwandfreie Analysen beider Basen die Isomerie wirklich sicher gestellt werden.

¹⁾ Man vergleiche Bamberger und Tschirner, diese Berichte 32, 1882, wo unter ähnlichen Umständen bei dem Dimethylanilinoxid Formaldehyd direct nachgewiesen wurde.