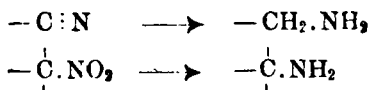


519. Louis Henry: Ueber die Bildung von Aminoalkoholen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegang. am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Bei der Fortsetzung meiner Studien über die Nitril- und Nitro-Alkohole habe ich in meinem Laboratorium verschiedene Verbindungen dieser Art der Reduction unterwerfen lassen. Man erkennt sofort, dass bei diesen Reactionen Amino-Alkohole entstehen müssen:



Die Veröffentlichung der interessanten Arbeit von Ed. Strauss über die Reduction der Nitrosoketone (Heft 16 dieser »Berichte«, S. 2829), veranlasst mich, von dem gegenwärtigen Stand meiner Untersuchungen Mittheilung zu machen.

A. Reduction von Nitro-Alkoholen.

Diese Reaction wurde mit Hülfe von Zinn und Salzsäure ausgeführt.

Die beiden nitrirten Alkohole, das Nitroäthanol, $\text{HO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NO}_2$, und Nitropropanol, $\text{HO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NO}_2$, welche durch Umsetzung der entsprechenden Jodhydrine, $\text{HO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{J}$ und $\text{HO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{J}$, mit Silbernitrit entstehen, liessen sich ohne erhebliche Schwierigkeiten gewinnen.

Der Erstere lieferte das Aethanolamin, $\text{HO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$, vom Sdp. 171° , welches sich identisch erwies mit der von Knorr aus Aethylenoxyd und Ammoniak dargestellten Substanz; der Letztere gab das *biprimäre* Propanolamin-1.3, $\text{HO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$. Siedepunkt (F. i. D.) $187-188^\circ$ unter 756 mm Druck. Dichte 1.021 bei 12° .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{ON}$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.69, 18.80.

Von denjenigen nitrirten Alkoholen, welche durch Condensation von Aldehyden mit Nitroparaffinen erhältlich sind, wurden zwei reducirt.

1. Das Nitroisopropanol, $\text{NO}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{OH}$, vom Sdp. 201° unter gewöhnlichem Druck, lieferte Hrn. Peeters, einem meiner Schüler, wie ich schon mitgetheilt habe¹⁾, das Isopropanol-

¹⁾ Bull. Acad. roy. Belgique [3] 38, 584; Centralbl. 1900, II, 1608.

amin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$. Sdp. $160\text{--}161^\circ$ bei 750 mm Druck; Dichte 0.973 bei 18° ¹⁾.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{ON}$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.50.

2. Das *normale bisecundäre* Nitrobutanol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$, vom Sdp. $190\text{--}191^\circ$ unter gewöhnlichem Druck, gab das *bisecundäre* Butanolamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$. Sdp. $159\text{--}160^\circ$ unter 750 mm Druck. Dichte 0.9423 bei 14° .

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.89.

Diese beiden Körper sind identisch mit denen, von welchen in der Arbeit des Hrn. Ed. Strauss die Rede ist.

B. Reduction von Nitril-Alkoholen.

Diese Reaction vollzieht sich am besten nach dem Ladenburgschen Reducionsverfahren mittels Natrium und Alkohol.

Mit dem *normalen* Cyanpropylalkohol, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, habe ich bisher die besten Resultate erzielt. Ich erhielt das *normale biprimäre* 1.4-Butanolamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, welches unter 776 mm Druck bei 206° siedet und bei 12° die Dichte 0.967 besitzt.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.73, 15.77.

Alle diese Producte besitzen die grösste Aehnlichkeit mit einander. Es sind mehr oder weniger dicke Flüssigkeiten von fischigem Geruch. Stark hygroskopisch, lösen sie sich in Wasser unter Erwärmung. Diejenigen von ihnen, welche wenigstens einmal primär sind, erwiesen sich als garnicht, bezw. als äusserst wenig löslich in Aether²⁾. Die Lage des Siedepunktes ist von bemerkenswerther Constanz.

Andere nitrirte Alkohole von höherer Kohlenstoffzahl sind zur Zeit in meinem Laboratorium Gegenstand der Untersuchung. Die Abscheidung und Reinigung der Aminoalkohole, wenigstens derjenigen, welche nur eine Alkoholgruppe enthalten, scheint übrigens um so leichter zu sein, desto kohlenstoffreicher sie sind.

Die eben besprochenen Verbindungen bilden zwei Reihen von Aminoalkoholen, welche durch die Differenzen in ihren Eigenschaften und Constanten Interesse beanspruchen dürfen.

¹⁾ Den isomeren Alkohol, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, dessen Gewinnung Interesse besitzen würde, hoffe ich durch Reduction des primären Nitropropanols, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2$, zu erhalten, welches das Additionsproduct des Methanals mit Nitroäthan ist; doch ist letztere Verbindung leider nur recht schwer zugänglich.

²⁾ Das *bisecundäre* Butanolamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, ist in Aether löslich, eine Eigenschaft, welche man bei der Isolirung dieser Verbindung und ihrer Analogen mit Vortheil verwerthen kann.

1. Normale Aminoalkohole, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$.

	Siedepunkt:	Dichte:
$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	171°	1.022 bei 20° (Knorr)
$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	187—188°	1.020 » 12°
$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	206°	0.967 » 12°

2. Methylderivate des Aethanolamins.

	Siedepunkt:	Dichte:
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	171°	1.022 bei 20°
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$	160—161°	0.973 » 18°
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$	159—160°	0.9423 » 18°

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf Folgendes aufmerksam zu machen:

1. Das Nitroäthanol ist von bemerkenswerther Beständigkeit. Die analysirte Probe, die aus dem Jahre 1897 stammte und unter 35 mm Druck bei 119—120° überdestillirt war, ist noch heute ebenso klar und farblos wie am ersten Tage.

2. Das Nitroaceton, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (Sdp. 152°), dagegen, welches im Jahre 1898 von Hrn. de Battice, einem meiner Schüler, durch Oxydation des Nitroisopropanols, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, gewonnen wurde, ist zwar flüssig geblieben, hat sich aber gebräunt.

Louvain, 8. November 1900.

520. D. Holde und J. Marcusson: Quantitative Reactionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlentheer-Peche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation¹⁾.

(Eingeg. am 2. Nov.: vorgetr. in der Sitzung am 29. Oct. von Hrn. D. Holde.)

Die bei der Destillation der Kerzenfettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Oel-Säure), des Wollfetts, des Palmöls u. s. w. im Grossbetriebe verbleibenden Rückstände werden Stearinpech, Wollpech u. s. w. genannt und dienen zur Gewinnung von Heisswalzenschmierem, Kabelisolistoffen u. s. w. Sie haben schwarzbraune bis tiefschwarze Farbe und sind, je nachdem sie mehr oder weniger stark abdestillirt wurden, weich, zähe oder pechartig hart. Die weicheren und zäheren Producte lassen sich durch den in ihnen immer noch enthaltenen Gehalt an Fettsäuren und Estern bequem von den weichen und harten Pechen der Erdöldestillation, die höchstens minimale Mengen Naphtensäuren

¹⁾ Einen ausführlichen amtlichen Bericht über diesen Gegenstand haben wir soeben in den »Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten« publicirt. Auf eine vorläufige Mittheilung von D. Holde über diesen Gegenstand (Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie 1900, 2) sei hier auch verwiesen.