

Das Aethylsulfon-acetanilid ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und Benzol schwer, in Aceton und heissem Alkohol aber leicht löslich. Die Alkalien wirken auf dasselbe in der Kälte nicht ein; bei längerem Kochen geht es aber unter Abspaltung der Acetylgruppe in Lösung.

Freiburg i/B., September 1901.

**514. Ludwig Knorr und Hermann Matthes:
Ueber das Dimethyläthanolamin.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. October 1901; mitgetheilt in der Sitzung am 14. October von Hrn. O. Diels.)

Die Darstellung des reinen Dimethyläthanolamins bietet gewisse Schwierigkeiten, auf die schon von Ladenburg¹⁾, der die Base zuerst isolirt hat, hingewiesen worden ist. Er konnte, wie er angiebt, auch bei Benutzung grösserer Mengen von Ausgangsmaterial nicht zu einem gut siedenden Producte kommen, »weil die Base weder durch Kali noch durch Natrium vollständig vom Wasser befreit werden konnte.« Die Analyse einer zwischen 130—140° siedenden Portion ergab dementsprechend einen etwa 2 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt.

Aehnliche Erfahrungen machte der Eine²⁾ von uns, als er die Base als Spaltungsproduct des Morphins isolirte. Die damals gewonnene kleine Menge der Base konnte selbst durch Destillation über Baryumoxyd nicht völlig wasserfrei erhalten werden.

Wegen dieser der völligen Reinigung der Base entgegenstehenden Schwierigkeiten sind die physikalischen Constanten des Dimethyläthanolamins bis jetzt nicht genauer ermittelt worden.

Wir haben versucht, diese Lücke auszufüllen, nachdem durch den Einen³⁾ von uns inzwischen ein bequemes Verfahren zur Darstellung der Hydramine ausgearbeitet worden ist.

Es ist leicht, durch Addition von Aethylenoxyd an Dimethylamin nach diesem Verfahren grössere Mengen des Dimethyläthanolamins zu gewinnen. Entsprechend den früher gewonnenen Erfahrungen⁴⁾ erfolgt die Vereinigung von Aethylenoxyd und Dimethylamin ausserordentlich langsam bei Ausschluss von Wasser, sehr leicht und rasch dagegen in wässriger Lösung.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 14, 2408 [1881].

²⁾ Knorr, diese Berichte 22, 1115 [1889].

³⁾ Knorr, diese Berichte 30, 910 [1897].

⁴⁾ Knorr, diese Berichte 32, 729 [1899].

Ein Gemisch gleicher Theile Dimethylamin und Aethylenoxyd erwärmt sich auf Zusatz von etwas Wasser sehr stark, und nach wenigen Minuten ist die Vereinigung der Componenten zum Dimethyläthanolamin¹⁾ vollendet. Dagegen enthielt ein Gemisch gleicher Theile von trockenem Dimethylamin und Aethylenoxyd nach achttägigem Stehen bei Winterkälte noch keine nachweisbaren Mengen von Dimethyläthanolamin.

Selbst nach 16-stündigem Erhitzen dieses Gemisches auf 150° war die Addition der Componenten noch nicht vollendet, und erst nach 40-stündigem Erhitzen auf 150° war vollständige Umwandlung des Gemisches in Dimethyläthanolamin eingetreten.

Zur Vermeidung der oben geschilderten Schwierigkeiten, welche der Reinigung des wasserhaltigen Dimethyläthanolamins entgegenstehen, wurde ein Gemisch von je 10 g Dimethylamin und Aethylenoxyd 40 Stdn. auf 150° erhitzt.

Das so gewonnene, vollkommen wasserfreie Präparat siedete unter 758 mm Druck constant bei 135° (F. g. i. D.) und erwies sich bei der Analyse als völlig rein.

0.2166 g Sbst.: 0.4300 g CO₂, 0.2452 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 23.6 ccm N (15°, 762 mm).

C₄H₁₁NO. Ber. C 53.90, H 12.40, N 15.73.

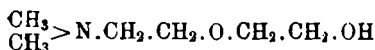
Gef. » 54.10, » 12.60, » 15.98.

Zur näheren Charakterisirung der reinen Base wurden Volumgewicht und Brechungsvermögen bestimmt.

Volumgewicht d ₄ ²⁰	0.8866
Brechungsindex n _D bei 20°	1.4300
Molekularrefraction ber. für C ₄ H ₁₁ NO .	26.08
» gef. » »	25.93

¹⁾ Neben dem Dimethyläthanolamin bilden sich bei dieser Reaction in kleiner Menge höher siedende Einwirkungsproducte von Aethylenoxyd auf diese Base, welche wahrscheinlich als Glykoläther des Dimethyläthanolamins aufzufassen sind.

So zeigte die von 150–200° siedende Fraction einen auf die Formel

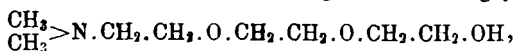


stimmenden Stickstoffgehalt.

0.2772 g Sbst.: 24 ccm N (12°, 753 mm).

C₆H₁₅NO₂. Ber. N 10.50. Gef. N 10.20.

Die höchstsiedende Fraction, welche bei 230 mm Druck von 200–230° überdestillirte, scheint nach ihrem Stickstoffgehalt das Triglykolderivat,



zu enthalten.

0.3616 g Sbst.: 24.2 ccm N (8°, 741 mm).

C₈H₁₉NO₃. Ber. N 7.93. Gef. N 7.84.

Von den Salzen des Dimethyläthanolamins sind durch die Untersuchungen von Morley¹⁾, Ladenburg²⁾, Knorr³⁾ und Freund⁴⁾ das Chloroplatinat und Chloraurat bekannt geworden. Wir haben zur weiteren Charakterisirung das Pikrat und Pikrolonat⁵⁾ dargestellt.

Das Pikrat ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt aus Wasser in derben Nadeln, welche ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten. Das entwässerte Salz schmilzt unter vorübergehendem Erweichen bei 96—97°.

0.3140 g Sbst.: 0.0092 g H₂O.

C₄H₁₁NO.C₆H₃N₃O₇ + 1/2 H₂O. Ber. H₂O 2.84. Gef. H₂O 2.92.

0.2524 g wasserfreie Sbst.: 39.8 ccm N (20°, 745 mm).

C₄H₁₁NO.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 17.60. Gef. N 17.70.

Das Pikrolonat eignet sich gut zur Identificirung der Base. Es ist ziemlich schwer löslich in verdünntem Alkohol und krystallisirt daraus in gelben Nadeln, welche unter Zersetzung bei ca. 197° schmelzen.

0.2470 g Sbst.: 41.4 ccm N (13°, 759 mm).

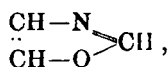
C₄H₁₁NO.C₁₀H₈O₅N₄. Ber. N 19.52. Gef. N 19.80.

515. Ludwig Knorr und Hermann Matthes: Synthese von Oxazolidinen durch Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine.

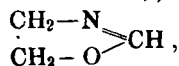
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingeg. am 1. Oct. 1901, mitgeth. in d. Sitzung am 14. October von Hrn. O. Diels.)

Derivate des Oxazols,



sind durch die Arbeiten von Blümlein⁶⁾, Lewy⁷⁾, Japp und Murray⁸⁾, E. Fischer⁹⁾ und Minovici¹⁰⁾, solche des Oxazolins,



durch die Untersuchungen Gabriel's¹¹⁾ und seiner Schüler bekannt geworden.

¹⁾ Morley, diese Berichte 13, 222 [1880].

²⁾ Ladenburg, diese Berichte 14, 2406 [1881].

³⁾ Knorr, diese Berichte 22, 1115 [1889].

⁴⁾ Freund, diese Berichte 30, 1388 [1897].

⁵⁾ Knorr, diese Berichte 30, 914 [1897]. ⁶⁾ Diese Berichte 17, 2578 [1884].

⁷⁾ Diese Berichte 20, 2576 [1887] und 21, 2195 [1888].

⁸⁾ Diese Berichte 26, Ref. 496 [1893].

⁹⁾ Diese Berichte 29, 205 [1896]. ¹⁰⁾ Diese Berichte 29, 2097 [1896].

¹¹⁾ Diese Berichte 22, 2220 [1889]; 23, 2502 [1890]; 26, 2840 [1893]; 29, 2382 [1896]; 33, 2634 [1900].