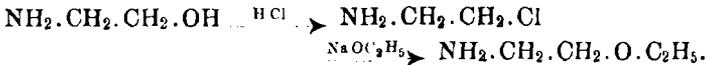


äthyläthers¹⁾. Wir haben diesen einfachsten Repräsentanten der Aetherbasen seither in grösserer Menge dargestellt und durch einige Derivate näher charakterisirt.

Als Ausgangsmaterial diente der Aminoäthylalkohol, der nach Knorr's Methode²⁾ aus Aethylenoxyd und Ammoniak bereitet wurde³⁾. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150–160° wurde die Alkoholbase in das β -Chloräthylamin-Chlorhydrat umgewandelt, das beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung auf 150–160° den Aminoäther lieferte:



In gleicher Weise konnte aus dem Aethanolmethylamin⁴⁾ der Methylamino-äthyläther gewonnen werden.

In beiden Fällen erfolgt die Bildung der Aetherbasen weniger glatt als bei der Darstellung der tertiären Base, da in nicht unerheblichen Mengen Aethylenimin bzw. Methyläthylenimin und andere Nebenproducte entstehen. Wir waren deshalb bemüht, andere Darstellungsmethoden ausfindig zu machen, und konnten feststellen, dass aus Chloräthylamin resp. Chloräthylmethylamin beim Erhitzen mit Alkohol allein ebenfalls Aetherbasen gebildet werden. Bei Anwendung dieses Verfahrens vermeidet man zwar die Bildung der Nebenproducte, welche bei der ersten Methode durch die Alkaliwirkung des Natriumäthylats erzeugt werden, aber auch bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an den Aetherbasen ziemlich unbefriedigend.

Amino-äthyläther, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Je 8 g salzsaures β -Chloräthylamin oder die entsprechende Menge bromwasserstoffsäures β -Bromäthylamin wurden mit der Auflösung von 6 g Natrium in 100 ccm absolutem Aethylalkohol im Einschlussrohr 3 Stunden lang auf 150–160° erhitzt. Die Verarbeitung des Rohr-inhalts geschah in der früher bereits beschriebenen Weise⁵⁾. Die zuletzt über Baryumoxyd getrocknete Base zeigt folgende physikalische Constanten:

Siedepunkt: 108° bei 758 mm Druck (F. g. i. D.).

Volumgewicht d_4^{20} : 0.8512. Brechungsindex n_D bei 20°: 1.4101.

Molekularrefraction M_{Na} : ber. 25.69, gef. 25.76.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3506 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 30, 910 [1897].

³⁾ Wenn es lediglich auf die Gewinnung der primären Base ankommt, so empfiehlt es sich, durch Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Ammoniak die Bildung von Diäthanolamin und Triäthanolamin möglichst zurückzudrängen.

⁴⁾ Knorr und Matthes, diese Berichte 31, 1069 [1898].

⁵⁾ Knorr, diese Berichte 37, 3506 [1904].

0.2154 g Sbst.: 0.4232 g CO₂, 0.2331 g H₂O. — 0.2279 g Sbst.: 32.1 ccm N (20.5°, 754 mm).

C₄H₁₁NO. Ber. C 53.93, H 12.36, N 15.73.

Gef. » 53.58, » 12.28, » 15.95.

Der Aminoäthyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ausgesprochenem Aminbasengeruch und alkalischer Reaction. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss und kann aus der concentrirten, wässrigen oder sauren Lösung durch Aetzkali ölförmig abgeschieden werden. Die Salze der Base sind in Wasser meist sehr leicht löslich und deshalb zur Charakterisirung wenig geeignet; am besten eignet sich zu diesem Zweck:

Das *Pikrotonat*, C₄H₁₁NO.C₁₀H₈N₄O₅, das aus der eingeeengten Lösung in Form kurzer, derber Säulen von gelber Farbe auskrystallisirt, die unter Zersetzung und Schwärzung bei 204° schmelzen.

0.1932 g bei 100° getrocknete Sbst.: 33.4 ccm N (19.5°, 753 mm).

C₄H₁₁NO.C₁₀H₈N₄O₅. Ber. N 19.72. Gef. N 19.64.

Das *Pikrat des Aminoäthyläthers*, C₄H₁₁NO.C₆H₃N₃O₇, krystallisirt aus sehr concentrirter, wässriger Lösung in Form derber, gelber Kryställchen, die unter Sintern bei 122° schmelzen.

0.1702 g lufttrockne Sbst.: 26.0 ccm N (19°, 754 mm).

C₄H₁₁NO.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 17.61. Gef. N 17.41.

Das *Hydrochlorat* der Base, C₄H₁₁NO.HCl, krystallisirt aus ätherischer Lösung in schimmernden, weissen Blättchen. Das Salz ist so hygroskopisch, dass es, an die Luft gebracht, sofort zerfliesst, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

Das *Chloroplatinat*, (C₄H₁₁NO)₂H₂PtCl₆, kommt aus stark concentrirter Lösung in Form haarfeiner, lauger Nadeln, die bei 192° unter Zersetzung schmelzen.

0.1375 g bei 100° getrocknete Sbst.: 0.0453 g Pt.

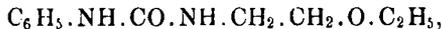
(C₄H₁₁NO)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 33.16. Gef. Pt 32.95.

Harnstoff des Aminoäthyläthers, H₂N.CO.NH.CH₂.CH₂.O.C₂H₅.

Der Harnstoff des Aminoäthyläthers ist in Wasser sehr leicht löslich und kommt deshalb beim Vermischen concentrirter Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aminoäthyläther nicht zur Abscheidung. Daber wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol hinterliess den Harnstoff als dickflüssiges Oel, das, mit etwas Aether angerieben und in Kältemischung abgekühlt, zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Die Krystalle sintern bei 53° und sind bei 56° vollständig geschmolzen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

0.0857 g lufttrockne Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 753 mm).

C₅H₁₂N₂O₂. Ber. N 21.21. Gef. N 21.06.

Der Phenylharnstoff des Aminoäthyläthers,

aus der Base und Phenylisocyanat in ätherischer Lösung bereitet, kristallisiert aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in weissen Nadeln, die bei 68—70° schmelzen. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.2328 g exsiccatorrockne Subst.: 0.5403 g CO₂, 0.1641 g H₂O. — 0.1622 g exsiccatorrockne Subst.: 20.1 ccm N (22°, 749 mm).

C₁₁H₁₆N₂O₂. Ber. C 63.46, H 7.69, N 13.46.

Gef. » 63.30, » 7.83, » 13.76.

Der Phenylthioharnstoff des Aminoäthyläthers,

eignet sich besser als die beiden vorher beschriebenen Harnstoffe zur Identificirung der Base; er wird wegen der heftigen Einwirkung des Phenylsenföls auf die Base zweckmässig ebenfalls in ätherischer Lösung dargestellt und kommt aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmp. 112°; er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.2228 g exsiccatorrockne Subst.: 24.0 ccm N (20.5°, 750 mm). — 0.2640 g exsiccatorrockne Subst.: 0.2783 g BaSO₄.

C₁₁H₁₆N₂OS. Ber. N 12.50, S 14.28.

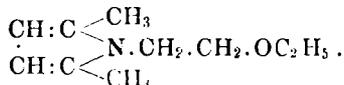
Gef. » 12.15, » 14.45.

Anhydrid von Aminoäthyläther und Acetylaceton.

Aminoäthyläther reagirt mit Acetylaceton unter starker Erwärmung und Abscheidung von Wasser. Das resultirende Anhydrid zeigte, nachdem es in ätherischer Lösung mit Pottasche getrocknet worden war, den Siedepunkt 254° bei 752 mm Druck (F. g. i. D.) und stellte ein gelbliches Oel von obstartigem Geruch dar, leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1917 g Subst.: 14.5 ccm N (21°, 748 mm).

C₉H₁₇NO₂. Ber. N 8.19. Gef. N 8.47.

Aethyläther des 1-Oxäthyl-2.5 dimethyl pyrrols,

Mit Acetonlacton reagirt der Aminoäthyläther unter Wasserabspaltung und Bildung des entsprechenden Pyrrolderivates, das ein hellgelbes Oel vom Sdp. 225—226° bei 751 mm Druck (F. g. i. D.) darstellt. Die Verbindung zeigt die Fichtenspannreaction in schöner Weise.

0.1356 g Sbst.: 0.3577 g CO₂, 0.1233 g H₂O. — 0.1716 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 748 mm)

C₁₀H₁₇NO. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 71.96, » 10.10, » 8.62.

Methylamino-äthyläther, CH₃.NH.CH₂.CH₂.O.C₂H₅.

Aethanolmethylamin kann durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160–170° leicht in das *salzsaure Chloräthylmethylamin* verwandelt werden, das bereits von Marckwald¹⁾ durch Zerlegen des *p*-Toluolsulfo- β -naphtoxäthyl-methylamids erhalten worden ist. Marckwald hat das Chloroplatinat (Schmp. 219°) und Pikrat (Schmp. 105°) des Chloräthylmethylamins beschrieben. Wir haben unser Präparat durch Darstellung dieser Salze mit dem Chloräthylmethylamin Marckwald's identificirt und zur weiteren Charakterisirung das Aurat und das Wismuthjodiddoppelsalz dargestellt. Das *Aurat* krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 126°.

0.1477 g Sbst.: 0.0668 g Au.

C₃H₈NCl.HAuCl₄. Ber. Au 45.47. Gef. Au 45.23

Das *Wismuthjodiddoppelsalz* krystallisirt aus verdünnten Lösungen in purpurfarbenen Säulen von hexagonaler Form und dem Schmp. 208°.

Bromwasserstoffsaurer Bromäthylmethylamin wurde aus Aethanolmethylamin durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 während 15 Stunden auf 160° erhalten. Das Salz krystallisirt aus Alkohol und schmilzt unter Sintern bei ca. 80°. Es ist früher bereits von Marckwald²⁾ als Syrup erhalten und in Form des Platiindoppelsalzes analysirt worden.

0.2047 g Sbst.: 0.3525 g AgBr.

C₃H₈NBr.HBr. Ber. Br 73.06. Gef. Br 73.28.

Sowohl das salzsaure Chloräthylmethylamin, als auch das bromwasserstoffsaurer Bromäthylmethylamin konnten durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung auf 160° in Methylaminoäthyläther (Sdp. 114–115°) nach der oben beschriebenen Methode umgewandelt werden. Als Nebenproducte wurden Methyl-äthylenimin vom Sdp. 21–25° und Dimethyl-piperazin³⁾ vom Sdp. 130–132° erhalten. Da es sehr schwierig ist, das Dimethylpiperazin durch fractionirte Destillation aus dem Methylaminoäthyläther zu entfernen, so

¹⁾ Diese Berichte 34, 3548 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3547 [1901].

³⁾ Wie Knorr — diese Berichte 37, 3107 [1904] — gezeigt hat, polymerisirt sich Chloräthyl-dimethylamin zu Dimethylpiperazin-Dichlormethylat: dem entspricht das hier beobachtete Auftreten von Dimethylpiperazin aus Chloräthylmethylamin. Die entgegenstehende Angabe von Marckwald und Frobenius (diese Berichte 34, 3544 [1901]), die von ihnen erhaltene »polymere Base C₆H₁₄N₂« sei nicht identisch mit dem *N*-Dimethylpiperazin, ist von Knorr bereits widerlegt worden.

empfehl es sich, diese Base durch Erhitzen von salzsaurem Chloräthylmethylamin oder bromwasserstoffsauere Bromäthylmethylamin mit wasserfreiem Alkohol zu bereiten. Man erhitzt zu diesem Zwecke die Salze mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols im Einschlussrohr 4—5 Stunden lang auf 160°. Der eingedampfte Rohrinhalt hinterlässt das salzsaure oder bromwasserstoffsauere Salz des Methylaminoäthyläthers, der durch Natronlauge abgeschieden und über Baryumoxyd getrocknet wird.

Der Methylamino-äthyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von alkalischer Reaction und ausgesprochenem Aminbasengeruch; er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

0.1651 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.1830 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 748 mm).

C₅H₁₃NO. Ber. C 58.25, H 12.62, N 13.59.

Gef. » 58.35, » 12.32, » 13.71.

Siedepunkt: 114—115° (744 mm, F. g. i. D.). Volumgewicht d₄²⁰: 0.8363. Brechungsindex n_D²⁰: 1.4147. Molekularrefraction M_N: ber. 30.50, gef. 30.82.

Die Salze des Methylaminoäthyläthers zeichnen sich, ebenso wie die des Aminoäthyläthers, durch ihre leichte Löslichkeit aus und können deshalb nur aus stark eingeeengten Lösungen krystallisirt erhalten werden.

Das *Chloraurat* der Base, C₅H₁₃NO.HAuCl₄, krystallisirt in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 127°.

0.1647 g Sbst.: 0.0731 g Au.

C₅H₁₃NO.HAuCl₄. Ber. Au 44.46. Gef. Au 44.39.

Das *Chloroplatinat*, (C₅H₁₃NO)₂H₂PtCl₆, krystallisirt ebenfalls in Nadeln, die unter Zersetzung bei 208° schmelzen.

0.1638 g Sbst.: 0.0529 g Pt.

(C₅H₁₃NO)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 32.39. Gef. Pt 32.30.

Das *Pikrat*, C₅H₁₃NO.C₆H₃N₃O₇, kommt aus der concentrirten, wässrigen Lösung in Prismen, die häufig in halbkugelförmigen Gebilden concentrisch gruppirt auftreten und bei 119° schmelzen.

0.1764 g Sbst.: 25.2 ccm N (13°, 765 mm).

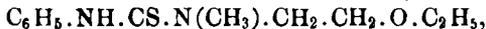
C₅H₁₃NO.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 16.87. Gef. N 17.00.

Das *Pikrolonat des Methylaminoäthyläthers*, C₅H₁₃NO.C₁₀H₉N₄O₅, krystallisirt in strahlenförmig angeordneten, gelben Nadelchen, die sich bei ca. 109° schwärzen und bei 111° schmelzen. Das Salz ist schwerer löslich als die drei anderen Salze und dürfte sich deshalb zur Identificirung der Base am besten eignen.

0.2144 g Sbst.: 34.8 ccm N (14.5°, 759 mm).

C₅H₁₃NO.C₁₀H₉N₄O₅. Ber. N 19.07. Gef. N 19.02.

Zur weiteren Charakterisirung der Base wurde durch Eiuwirkung von Phenylseföf der

Phenylharnstoff des Methylamino-äthyläthers,

dargestellt. Wir erhielten die Verbindung nach einmaligem Umkry-
stallisiren aus Alkohol in schwach hellbraun gefärbten Krystallen,
welche unscharf bei 78—80° schmelzen.

0.2066 g Sbst.: 21.0 ccm N (13.5°, 763 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$. Ber. N 11.77. Gef. N 12.05.

Wie oben angeführt wurde, gewannen wir bei der Darstellung des
Methylaminoäthyläthers durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlor-
äthylmethylamin Methyläthylenimin und Dimethylpiperazin als Neben-
producte. Da diese Basen bei der Einwirkung von Natronlauge auf
Chloräthylmethylamin¹⁾ entstehen, so ist ihr Auftreten bei der Dar-
stellung des Methylaminoäthyläthers leicht verständlich. Das niedrig
siedende *Methyl-äthylenimin* kann durch fractionirte Destillation leicht
von der Aetherbase getrennt werden. Es wurde durch den Siedepunkt
und ausserdem durch den Schmelzpunkt des Chloraurats mit der früher
von Marckwald²⁾ beschriebenen Base identificirt. Da Marckwald
wegen des niedrigen Siedepunkts auf eine Analyse der Base verzichtet
hat, so sei die von uns ausgeführte Analyse zur Ergänzung hier an-
geführt.

0.1319 g Sbst.: 0.3045 g CO_2 , 0.1465 g H_2O . — 0.1622 g Sbst.: 32.8 ccm
N (5°, 752 mm).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$. Ber. C 63.16, H 12.28, N 24.56.

Gef. » 62.97, » 12.34, » 24.47.

Schwieriger gelingt die Abscheidung des zweiten Nebenproductes,
des *Dimethyl-piperazins*, vom Methylaminoäthyläther. Selbst sorgfältig
ausfractionirte Präparate der Aetherbase lassen die Anwesenheit von
Spuren des Dimethylpiperazins dadurch erkennen, dass sich auf Zu-
satz von Goldchlorwasserstoffsäure die charakteristischen, schwer lös-
lichen, rautenförmigen, schimmernden Blättchen (Zersetzungspunkt
214—215°) des *Dimethylpiperazin-Chloraurats* abscheiden.

0.1591 g Sbst.: 0.0789 g Au.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$. Ber. Au 49.62. Gef. Au 49.59.

Da eine vollständige Trennung des Methylaminoäthers und des
Dimethylpiperazins grosse Schwierigkeiten darbietet, so ist zur Dar-
stellung des Methylaminoäthyläthers die zweite, oben beschriebene
Methode, Erhitzen des salzsauren Chloräthylamins mit Alkohol, vor-
zuziehen.

¹⁾ Man vergleiche die Anmerkung 3 auf S. 3133.

²⁾ Diese Berichte 34, 3552 [1901].

Zum Schlusse fügen wir noch eine Tabelle bei, welche die physikalischen Constanten der drei Aminoalkohole und ihrer Aether in übersichtlicher Weise angiebt.

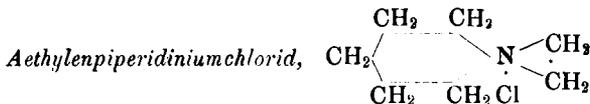
	Siedepunkt (F. g. i. D.)	Volumgewicht d_4^{20}	Brechungsindex n_D bei 20°
Amino-äthylalkohol	171° (757 mm)	1.022	1.4539
Methylamino- » »	159° (747 •)	0.9370	1.4385
Dimethylamino- »	135° (758 •)	0.8866	1.4300
Amino-äthyläther	108° (758 »)	0.8512	1.4101
Methylamino- » »	114—15° (744 »)	0.8363	1.4147
Dimethylamino- »	120—21° (750 »)	0.806	1.406

551. L. Knorr, H. Hörlein und P. Roth: Ueber Piperazinderivate aus Chloräthyl-methylamin und Chloräthyl-piperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

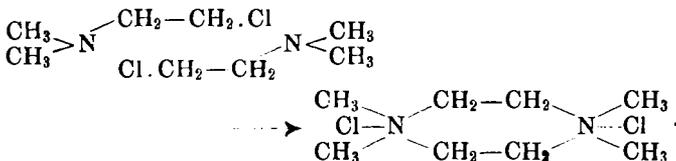
(Eingegangen am 14. August 1905.)

Marckwald und Frobenius¹⁾ erhielten bei der Behandlung von Chloräthylmethylamin mit Natronlauge neben dem Methyläthylenimin eine »polymere Base« der Formel $C_6H_{14}N_2$, von der sie ausdrücklich angeben, »sie sei nicht identisch mit dem *N*-Dimethylpiperazin«. In der gleichen Abhandlung beschreiben sie ein Umlagerungsproduct des Chloräthylpiperidins²⁾, das sie als



ansprechen.

Knorr³⁾ machte vor Jahresfrist die Beobachtung, dass das Chloräthylmethylamin in freiem Zustande nicht beständig ist, sondern rasch zum Dimethylpiperazindichlormethylat polymerisirt wird.



¹⁾ Diese Berichte 34, 3551 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3557 [1901].

³⁾ Diese Berichte 37, 3507 [1904].