

verwendet. Man erhält dieses leicht durch Vermischen der heißen Xylollösungen von Tetramethyldiamino-benzhydrol und Pikrinsäure.

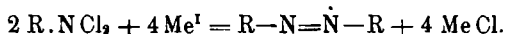
Das trockne Pikrat wurde unter Rühren in überschüssiges wäßriges Ammoniak eingetragen, der erhaltene Niederschlag abfiltriert und zur Entfernung der Pikrinsäure mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen. Die so gewonnene Substanz läßt sich durch Zusatz von Alkohol zu ihrer konzentrierten Benzollösung reinigen. Nach einiger Zeit krystallisieren aus der Lösung nahezu farblose Nadelchen aus. Die Verbindung schmilzt bei 188°, sie ist in Alkohol schwer löslich und spaltet beim Erhitzen mit diesem Ammoniak ab. Durch diese Eigenschaften ist sie als das bekannte Imin des Tetramethyldiamino-benzhydrols¹⁾ identifiziert, für welches der Schmp. 185° angegeben wird. Ein weiterer Versuch, wobei die Umsetzung des Pikrats in methylalkoholischer Lösung vorgenommen wurde, ergab ebenfalls nicht das erwartete Leuko-auramin, sondern das eben genannte Imin.

378. Erwin Ott. Notiz über die Einwirkung von Metallen auf Alkyl-dichloramine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingegangen am 30. September 1912.)

Nachdem J. Thiele durch die Darstellung des Azomethans²⁾ den Nachweis erbracht hat, daß auch rein aliphatische Azokohlenwasserstoffe existenzfähig sind, war es von Interesse, den Versuch zu machen, diese durch Halogenabspaltung aus den nach der Methode von J. Tscherniak³⁾ leicht zugänglichen Alkyl-dichloraminen darzustellen:



Die Einwirkung von fein verteiltem Silber auf Dimethylchloramin ist schon vor längerer Zeit von R. Willstätter und Kahn⁴⁾ untersucht worden. Dabei wurde jedoch nicht das erwartete Tetramethylhydrazin erhalten, sondern es entstand durch einen komplizierteren Reaktionsverlauf das Tetramethyl-methylendiamin, $CH_2[N(CH_3)_2]_2$, neben Dimethylamin-hydrochlorid.

¹⁾ B. 27, 1408 [1894]. ²⁾ B. 42, 2575 [1909]. ³⁾ B. 9, 146 [1876].

⁴⁾ W. E. Kahn, Dissertation, München 1904. Vergl. dazu ferner die im letzten Heft von Lieb. Ann. (392, 152) beschriebenen Versuche von Wieland und Fressel.

Mit den gegenüber organischen Halogenverbindungen häufig so reaktionsfähigen Metallen Magnesium, Zink und Silber reagieren die Alkyldichloramine in indifferenten Lösungsmitteln entweder gar nicht oder nur sehr träge. Nur das nach Baeyer¹⁾ aktivierte Magnesium wirkt lebhaft auf das in Äther gelöste Dichloramin ein. Dabei wird alles Dichloramin als ätherunlösliche Magnesiumverbindung abgeschieden, die bei der Zersetzung mit Wasser das zugrunde liegende Amin liefert.

Anders erfolgt die Einwirkung der Alkalimetalle. Läßt man gepulvertes Natrium auf eine Xylollösung von Äthyl-dichloramin einwirken, so erfolgt gegen 80—100° eine sehr lebhafte Reaktion. Dabei entwickelt sich ein durch Kühlung mit Kohlensäure-Äther-Gemisch nicht kondensierbares Gas. Seine Analyse ergab, daß es sich um ein Gemisch von Stickstoff, gesättigtem Kohlenwasserstoff und Acetylen handelt. In dem braunen Rückstand befindet sich neben unverändertem Natrium Chlor-natrium und Acetylen-natrium, das durch Zersetzen mit Wasser und Einleiten des entwickelten Gases in ammoniakalische Kupferchlorürlösung identifiziert wurde. Auch bei der Einwirkung von Natrium auf Methyl-dichloramin wurde ein Gasmisch von Stickstoff und Kohlenwasserstoff erhalten, Acetylen war in diesem Fall nicht nachweisbar.

Durch Steigerung des Druckes wird die Reaktion nicht beeinflusst. Sie verlief auch im Autoklaven bei 100° und unter Entwicklung der gleichen Menge des Gasmisches, obwohl der Druck durch die Gasentwicklung auf 60—70 Atmosphären stieg. Die einfachsten aliphatischen Azokohlenwasserstoffe lassen sich also unter den angegebenen Versuchsbedingungen durch Einwirkung von Metallen auf die Alkyldichloramine nicht erhalten, sondern es tritt dabei vollständige Spaltung unter Abtrennung des Stickstoffs ein.

Es ist schließlich noch zu bemerken, daß man durch Einwirkung von Metallen (Zinkstaub, Natriumamalgam) oder anderen Reduktionsmitteln, wie Alkalisulfiden, auf verdünnte alkalisch-wäßrige Suspensionen der Alkyl-dichloramine, bei 0° leicht die β -Alkyl-hydroxylamine als Zwischenprodukte vor der Reduktion zu den Aminen isolieren kann.

¹⁾ B. 38, 2759 [1905].