

überschüssigen Alkohol befreites Natriumäthylat verwendet, es gut pulverisiert, mit *N,N'*-Diacetyl-glycin-anhydrid sorgfältig mischt, unter guter Kühlung mit Benzylchlorid versetzt und weiter wie oben beschrieben behandelt. Auf die Charakterisierung des Öles wurde vorläufig noch verzichtet.

Tokio, Sasaki-Laboratorium, Juli 1921.

303. Wilhelm Strecker und Max Baltes: Über die Einwirkung von Ozon auf aliphatische und aromatische Substitutionsprodukte des Ammonlaks.

(Eingegangen am 26. August 1921)

Wie bereits früher mitgeteilt wurde, hatten Strecker und Thienemann¹⁾ bei der Einwirkung von Ozon auf Trimethylamin in Chloroform-Lösung ein weißes, krystallinisches Produkt erhalten, das als das salzsaure Salz einer Base erkannt wurde, die durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd aus dem Salz in Freiheit gesetzt werden konnte. Aus den Analysenwerten ließ sich damals noch keine Formel für diese Körper errechnen; sie ergab sich erst im Laufe der weiteren Untersuchung, über die im Folgenden berichtet werden soll.

Reines freies Trimethylamin reagiert, wie schon früher erwähnt, mit Ozon unter heftiger Explosion. Sogar wenn es aus einem Tropftrichter langsam in einen ozon-gefüllten Kolben fällt, entzündet sich jeder Tropfen. Die Base wurde deshalb zunächst mit Chloroform verdünnt und mit Kohlendioxyd-Äther-Brei gekühlt. Da sich bald herausstellte, daß der Verlauf der Reaktion durch das Verdünnungsmittel stark beeinflußt wird, wurden später auch noch Tetrachlorkohlenstoff, Wasser und Chloräthyl zur Verdünnung benutzt.

Wird ein Strom ozonisierten Sauerstoffs durch eine 33-volumprozentige Lösung von Trimethylamin in Chloroform bei etwa -80° geleitet, so scheiden sich unter völligem Verbrauch des Ozons schon bald weiße Krystalle aus der Lösung ab, die sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder auflösen. Saugt man nach beendigter Ozonisation die ausgeschiedenen Krystalle rasch ab und dunstet dann das Chloroform in einem langsamen trockenen Luftstrom ein, so erhält man noch eine zweite reichlichere Krystallisation, die sehr hygroskopisch ist und

¹⁾ B. 53, 2096 [1920].

an der Luft zerfließt. Aus ihr läßt sich durch schwaches Erwärmen mit Chloroform ein Anteil extrahieren, der beim Abdunsten des Chloroforms ölig zurückbleibt und im Exsiccator zu einer weißen, stark hygroskopischen Krystallmasse erstarrt, während der Rest auf Ton abgepreßt und auf dem Wasserbad getrocknet werden kann. Die gleichen Produkte erhält man durch rasches Absaugen der zuerst ausgeschiedenen Krystalle und nachherige erschöpfende Ozonisation des dabei erhaltenen Filtrates.

Die beiden Anteile zeigen sehr verschiedene Schmelzpunkte. Der erste, hygroskopische Anteil, schmilzt schon bei 80°, der zweite sintert bei 160°, wird dann gelb bis braun und zersetzt sich bei 190°. Beide Produkte sind chlorhaltig und entwickeln beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoffgas. Bei der Titration mit Silbernitrat-Lösung schwankte der Chlorgehalt der jeweilig dargestellten Proben. Der niedrig schmelzende Körper enthielt 12.2–13.3 % Chlor, während in dem höher schmelzenden 28.5–29.4 % gefunden wurden. Danach war anzunehmen, daß es sich um Gemische aus einer Base und ihrem Chlorhydrat handele, zumal da der mit Chloroform extrahierte Anteil einen geringeren, der Rückstand dagegen einen weit höheren Chlorgehalt zeigte.

Eine völlige Trennung gelang durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Essigester, in dem der niedrig schmelzende Körper leicht, der hoch schmelzende schwer löslich ist. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel war es möglich, den niedrig schmelzenden Körper chlorfrei zu erhalten und seinen Schmelzpunkt auf 94° zu steigern. Wird dieses Produkt mit Salzsäure eingedunstet, so entsteht der höher schmelzende Körper, das Chlorhydrat, das rein einen konstanten Schmelzpunkt von 218° zeigt. Letzteres kann direkt erhalten werden, wenn nach beendeter Ozonisation in die Chloroform-Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet wird, wobei sich reichlich Krystalle abscheiden, die nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Die Analyse dieses Chlorhydrats ergab die Summenformel $C_3H_{10}ONCl$. Es ist demnach das salzsaure Salz der Base $N(CH_3)_3O$, des Trimethylamin-*N*-oxyds, das von Dunstan und Goulding¹⁾, sowie von Hantzsch und Hilland²⁾ auf anderem Wege dargestellt worden ist. Letztere hatten das jodwasserstoffsäure Salz durch Methylierung von Hydroxylamin erhalten, während ersteren die Darstellung der freien Base selbst durch Oxydation von Trimethylamin mit Wasserstoffsperoxyd gelungen war.

Harries³⁾ hat für die Erklärung der Oxydationswirkung des Ozons zwei Möglichkeiten in Erwägung gezogen: Entweder Bildung und nachherig Umsetzung eines Ozonids unter Anlagerung des ganzen Ozon-Molekül.

¹⁾ C. 1899, I 875; II 101; Proc. Chem. Soc. 15, 58, 24; Soc. 75, 792, 1005.

²⁾ B. 31, 2058 [1898]. ³⁾ A. 374, 288, 311.

oder dessen Zerfall in ein Molekül Sauerstoff und ein oxydierend wirkendes Sauerstoffatom. Im vorliegenden Fall scheint die Oxydation des Trimethylamins sich auf dem zweiten Wege vollzogen zu haben. Das Chloroform wirkt dabei nicht nur als Verdünnungsmittel, sondern es beteiligt sich an der Reaktion, indem es, wie früher¹⁾ schon gezeigt wurde, bei der Oxydation Salzsäure liefert, die zur Bildung des Chlorhydrats der entstehenden Base erforderlich ist und einen bestimmenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt, die sich ohne ein chlorhaltiges, Salzsäure bildendes Lösungsmittel in ganz anderer Richtung bewegen kann, wie später noch gezeigt werden soll. Allerdings genügt die aus dem Chloroform entstehende Salzsäure nicht zur völligen Neutralisation der sich bildenden Base, wodurch sich das Gemenge an Base und Chlorhydrat erklärt.

Durch Umsetzung mit feuchtem Silberoxyd wurde die dem Chlorhydrat zugrundeliegende Base dargestellt. Sie bildet eine stark hygroskopische weiße Masse, die aus absol. Alkohol in langen Nadeln, aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt, in schönen Blättchen krystallisiert. Sie zeigte alle von Dunstan und Goulding angegebenen Eigenschaften und lieferte die von ihnen beschriebenen Salze mit Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure. Sie entspricht der Formel $N(CH_3)_3O + 2H_2O$. Über Schwefelsäure im Vakuum verliert sie langsam Wasser und liefert nach dreimonatigem Trocknen Analysenwerte, die auf die wasserfreie Formel $N(CH_3)_3O$ stimmen.

Als nächstes Verdünnungsmittel für das Trimethylamin diente Tetrachlorkohlenstoff, der mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wurde, da sein bei -30° liegender Gefrierpunkt die Anwendung der Äther-Kohlendioxyd-Mischung verbot. Allerdings wird unter diesen Bedingungen ein beträchtlicher Teil des bei 3.5° siedenden Trimethylamins durch den lebhaften Gasstrom aus der Lösung verflüchtigt, wodurch die Ausbeute stark beeinträchtigt wird. Aus der im Ozonisierungsgefäß verbliebenen Lösung konnte nach dem Einleiten gasförmiger Salzsäure ein Salz erhalten werden, das sich als salzsaures Trimethylamin-oxyd mit dem Schmp. 218° erwies. Die Reaktion verläuft hier ebenso wie in der Chloroform-Lösung, und der Tetrachlorkohlenstoff beteiligt sich in ähnlicher Weise an der Reaktion, da auch hier schon unmittelbar nach der Ozonisation das Chlorhydrat der Base nachgewiesen werden kann.

Von chlorfreien Lösungsmitteln wurde zunächst Wasser gewählt. Die wäßrige Lösung des Trimethylamins ergab nach der Ozonisation unter Eiskühlung beim Eindampfen unter Entwicklung von Formaldehyd einen gelbbraun gefärbten Rückstand, der

¹⁾ B. 53, 2103 [1920].

erstarrte und nach dem Reinigen als Trimethylamin-oxyd erkannt wurde, das durch Überführung in das Chlorhydrat noch näher charakterisiert wurde. Die Ausbeute war infolge der unzureichenden Kühlung auch hier wieder gering. Der Reaktionsverlauf ist dabei anders als bei den chlorhaltigen Lösungsmitteln, da sich hier Formaldehyd bildet, der bei den chlorhaltigen Lösungsmitteln gar nicht oder nur spurenweise beobachtet werden konnte, während er bei den chlorfreien ein ständiges Reaktionsprodukt zu sein scheint. Man kann vielleicht annehmen, daß hier das Ozon zunächst mit dem Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet, das dann in der von Dunstan und Goulding beobachteten Weise das Trimethylamin zu seinem *N*-Oxyd oxydiert, während durch das mit dem Trimethylamin unmittelbar reagierende Ozon Formaldehyd gebildet wird, der früher schon bei der Einwirkung von Ozon auf Monomethylamin beobachtet worden war¹⁾ und der auch bei den folgenden Versuchen auftrat, bei denen Hexan als Lösungsmittel für das Trimethylamin verwendet wurde.

Zunächst ergab sich hierbei, daß die Verdünnung der Trimethylamin-Lösung in Hexan weit stärker sein muß als in Chloroform, wenn Entflammung oder Explosion sicher vermieden werden soll. Das Ozon wird bei der Reaktion völlig verbraucht, Trimethylamin ist in den Abgasen nur spurenweise zu finden, dagegen treten beträchtliche Mengen von Formaldehyd auf. Das Reaktionsprodukt, eine zähe weiße Masse, schmilzt nach Entfernung der Kältemischung zu einem gelben, mit Hexan nicht mehr mischbaren Öl, das erst langsam, dann stürmisch Gas entwickelt, wobei es sich auf 70—80° erwärmt, so daß das überstehende Hexan zu sieden beginnt. Bei der Destillation in einem später noch zu beschreibenden Apparat lieferte es Kohlendioxyd, Formaldehyd, nachgewiesen durch Fuchsin-schweflige Säure und als *p*-Nitrophenyl-hydrason, ferner ein Amin, das mit Salzsäure aufgefangen und durch das Chloroplatinat als Monomethylamin erkannt wurde. Eine Destillation im Vakuum lieferte die gleichen Produkte.

Das aus dem Öl unter Selbsterwärmung spontan abgespaltene Gas wurde gasanalytisch untersucht. Es bestand aus Formaldehyd, Stickstoff und Wasserstoff, der sowohl durch Explosion mit Sauerstoff als auch durch Verbrennung über Palladium-Asbest bestimmt wurde.

Wird in das Öl, einerlei ob vor oder nach der spontanen Gasabspaltung Salzsäuregas eingeleitet, so werden nach vorsichtigem

¹⁾ B. 53, 2102 [1920].

Abdunsten des überstehenden Hexans bei möglichst niedriger Temperatur und nachheriger starker Kühlung kleine Mengen des salzsauren Trimethylamin-oxyds erhalten, die durch Überführung in das Pikrat sicher charakterisiert werden konnten.

Wird das Öl vor der Gasabspaltung in Wasser gelöst, so gibt die Lösung mit Pikrinsäure kein Salz und mit Natronlauge kein Amin, hinterläßt aber beim Eindampfen das gleiche Produkt, das nach der spontanen Gasabspaltung zurückbleibt. Dunstet man dagegen die wäßrige Lösung mit Salzsäure ein, so entstehen beträchtliche Mengen von Formaldehyd, und es hinterbleiben mit Öl vermischte Krystalle, die mit Natronlauge ein Amin entwickeln, das durch Überführung in das Chloroplatinat als Dimethylamin identifiziert werden konnte.

Um zu entscheiden, ob dieses Öl ein Zwischenprodukt sei, das bei geringer Salzsäure-Zufuhr in Trimethylamin-oxyd oder dessen Chlorhydrat übergehe, wurde das Hexan nach der Ozonisation abgossen, dafür Chloroform eingefüllt und weiter Ozon eingeleitet, worauf mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde. Beim Eindunsten entwich Formaldehyd, und es hinterblieb das gleiche Öl, das nach der spontanen Gasentwicklung vorliegt. Die Ausbeute an Trimethylamin-oxyd-Chlorhydrat ist dabei nicht größer als bei der Aufarbeitung des Öls ohne die nachträgliche Behandlung mit Ozon in Chloroform-Lösung.

Umgekehrt wurde zur Prüfung der Frage, ob vielleicht das Trimethylamin-oxyd ein bei der Reaktion zwischen Ozon und Trimethylamin entstehendes Zwischenprodukt sei, das nur bei Gegenwart geringer, bei der Reaktion selbst sich bildender Salzsäure-Mengen gefaßt werden könne, die freie Base in Hexan aufgeschlämmt und Ozon eingeleitet. Das Trimethylamin-oxyd blieb dabei völlig unverändert.

Schließlich wurde das zersetzliche Öl sowohl vor wie nach der Gasentwicklung auf Nitrat und Nitrit geprüft und zwar stets mit negativem Erfolg. Wird dagegen das Öl nach der Gasentwicklung nochmals in Hexan-Lösung mit Ozon behandelt, so ist schon nach kurzer Zeit sowohl mit Diphenylamin als auch mit Ferrosulfat Salpetersäure nachzuweisen.

Bei dieser Menge von Reaktionsprodukten ist es natürlich schwer, den Verlauf der Reaktion genau zu verfolgen, zumal da es denkbar ist, daß durch sekundäre Reaktionen die ursprünglichen Zersetzungsprodukte verdeckt werden. Offenbar geht aber bei der Einwirkung des Ozons auf Trimethylamin in Hexan-Lösung eine tiefere Veränderung des Moleküls vor sich als in Chloroform. Dieses beweist schon die große Menge Formaldehyd, die bei der Reaktion entsteht. Für die Reaktion zwischen Trimethylamin und Ozon gibt es nun zwei Möglichkeiten: Entweder erfolgt Anlagerung des Sauerstoffs, wie bei der Ozonisation in Chloroform-Lösung, oder die Oxydation vollzieht sich unter Zerstörung des

Moleküls, was augenscheinlich bei der Ozonisation in Hexan-Lösung geschieht. Die Bildung eines ozonid-artigen Produktes unter Addition eines ganzen Ozon-Moleküls an das Amin entsprechend der

Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{O}$ ist unwahrscheinlich, denn unter den Zer-

setzungsprodukten findet sich niemals freier Sauerstoff; außerdem spricht dagegen die Bildung des Formaldehyds, der schon während der Ozonisation und nicht nur bei der späteren freiwilligen Zersetzung in beträchtlichen Mengen auftritt. Ein völliger Zerfall des Moleküls ist aber auch nicht möglich, da Mono- und Dimethylamin festgestellt wurden. Diese können aber in dem primär entstehenden Produkt nicht frei zugegen sein, da sie sonst bei weiterer Einwirkung von Ozon Nitrat und Nitrit hätten liefern müssen. Das primär entstehende zersetzliche Öl gibt aber keine Nitrat-Reaktion, vielmehr tritt diese erst auf, wenn nach der Gasentwicklung weiter Ozon einwirkt, was darauf deutet, daß erst nach der Gasabspaltung ein Amin vorliegt.

Nicht unwahrscheinlich ist es daher, daß zwischen dem Formaldehyd, der bei der Oxydation einer Methylgruppe des Trimethylamins entstehen kann, und dem verbleibenden Aminrest eine Kondensation zu einem Aldim oder einer dem Trimethyl-trimethylenamin ähnlichen Verbindung eintritt. Eine Verbindung dieser Art wäre sicher wenig beständig und würde vielleicht schon beim Erwärmen auf Zimmertemperatur, sicher aber bei Behandlung mit Säure unter Abspaltung von Formaldehyd zerfallen. Das bei der Reaktion entstehende Wasser würde in der Kältemischung erstarren und so die Zähigkeit und die weiße Farbe des Ozonisationsproduktes vor dem Auftauen rechtfertigen. Der nachgewiesene freie Stickstoff stammt aus völlig oxydierten Molekülen, und das Auftreten des freien Wasserstoffs läßt sich erklären aus einer Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd, das während der Reaktion entstanden ist. Die ganze Reaktion verläuft nicht immer gleichartig, und so ist das Mengenverhältnis der Zersetzungsprodukte auch nicht immer konstant.

Als letztes Verdünnungsmittel bei der Ozonisation des Trimethylamins wurde Chloräthyl angewendet. Der äußerlich wahrnehmbare Verlauf der Reaktion ist der gleiche wie beim Hexan. Es entsteht das gleiche Öl, das auch dieselben Zerfallsprodukte liefert. Nur insoweit besteht ein Unterschied, daß eine kleine Menge Chlorhydrat in dem Öl mit Silbernitrat nachweisbar war — ein Beweis dafür, daß auch das Chloräthyl unter diesen Bedingungen nicht völlig beständig gegen Ozon ist, während es allein innerhalb der

Versuchszeiten nicht merklich verändert wird, wie schon Harries festgestellt hat. Die Ausbeute an Trimethylamin-oxyd bezw. dessen Salz ist daher auch etwas größer als beim Hexan.

Beim Triäthylamin verläuft die Einwirkung des Ozons weniger heftig, so daß schon mit geringerer Verdünnung gearbeitet werden kann. Auch hier diente Chloroform zuerst als Lösungsmittel und gekühlt wurde mit Eis und Kochsalz, da bei stärkerer Kühlung die Base auskrystallisiert. Nach beendeter Ozonisation erhält man durch Verdunsten des Chloroforms im Vakuum nach vorheriger Sättigung mit Chlörwasserstoffgas das salzsaure Salz des Triäthylamin-oxyds, das durch Überführen in das Pikrat und durch den Misch-Schmelzpunkt mit den nach Dunstan und Goulding hergestellten Vergleichspräparaten identifiziert wurde. Aus den Mutterlaugen ließen sich kleine Mengen Diäthylamin-Chlorhydrat isolieren. Die freie Base wurde nur in Äther-Kohlensäure-Kältemischung fest erhalten.

In Hexan-Lösung ozonisiert, gibt das Triäthylamin ebenfalls ein hellgelbes Öl, das sich unter dem Hexan absetzt, aber kein Gas abspaltete. Es enthält Diäthylamin und Acetaldehyd. In Chloräthyl entsteht das gleiche Öl wie in der Hexan-Lösung, gleichzeitig bilden sich aber auch geringe Mengen des salzsauren Triäthylamin-oxyds.

Tri-*n*-propylamin kann ohne Verdünnungsmittel direkt ozonisiert werden. Trotzdem wurde es zunächst in Chloroform-Lösung untersucht, um festzustellen, ob auch hier die Reaktion den gleichen Verlauf nimmt. Die Lösung ist nach der Ozonisation völlig klar, reagiert aber mit Silbernitrat unter Bildung von Chlorsilber. Das Salz läßt sich durch Eindunsten nicht krystallisiert erhalten, kann aber durch Zusatz von Pikrinsäure-Lösung in das Pikrat übergeführt und identifiziert werden. Das so gewonnene Pikrat schmilzt bei 129.5°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt ein nach Dunstan und Goulding hergestelltes Vergleichspräparat von Tripropylamin-oxyd-Pikrat und ein Gemisch aus beiden Präparaten.

Wird das Tripropylamin ohne Lösungsmittel der Ozonwirkung ausgesetzt, so lassen sich in den Abgasen geringe Mengen eines Aldehyds nachweisen, der auch mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin ein Hydrazon lieferte, leider in so geringen Mengen, daß es zur näheren Identifizierung nicht ausreichte. Wahrscheinlich ist es Propionaldehyd, der durch Oxydation abge-spaltener Propylgruppen entsteht. Das Produkt der Ozonisation ist ein hellgelbes Öl, das mit Titanschwefelsäure anfangs eine Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion gibt, die sich bald verliert und das, mit Diphenylamin und Ferrosulfat geprüft, Nitrat-Reaktion zeigt. Bei der Destillation im Vakuum liefert es keine einheitliche Fraktion. Wird es dagegen mit heißer konzentrierter wäßriger Pikrinsäure-Lösung behandelt, so liefert es das Pikrat des

Tripropylamin-oxydes. Die Reaktion verläuft also auch hier analog, indem sich unter Addition des Sauerstoffs das Amin-oxyd bildet. Zum Teil aber geht die Oxydation weiter, indem ein Teil desamins gespalten wird, so daß Aldehyd und Nitrate entstehen können.

Grundverschieden von dem Verhalten der aliphatischen Amine war das der aromatischen Substitutionsprodukte des Ammoniaks. Während nach den Versuchen von Bamberger und Tschirner¹⁾ aus *N*-Dimethyl-anilin und Wasserstoffsperoxyd ein Dimethylanilin-oxyd entsteht, konnte bei der Einwirkung von Ozon kein gleiches Produkt erhalten werden. Bei vielen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen wurde nur die Bildung von Formaldehyd beobachtet, während das Produkt im Ozonisationsgefäß mehr oder weniger verharzte. Das Ozon scheint also hier nur einen Teil der Methylgruppen abzuoxydieren, während der Rest ein hochmolekulares teerartiges Produkt liefert.

Auch Diphenylamin ergibt bei der Ozonbehandlung kein charakterisierbares Produkt, ebenso wie das Tetraphenyl-hydrazin. Beim Triphenylamin scheidet sich beim Einleiten des Ozons in die Chloroform-Lösung zunächst ein flockiger Niederschlag ab, der aber beim Absaugen sich aufbläht und unter Gasentwicklung verschmiert. Vielleicht entsteht hier zuerst ein den aliphatischen Amin-oxyden ähnliches Produkt, das aber bei der starken Belastung des Stickstoffs mit Substituenten nicht beständig ist.

Die Einwirkung von Ozon auf Phenyl-hydrazin erfolgt auch unter völliger Zerstörung des Moleküls, denn sowohl mit als ohne Lösungsmittel geht es in eine schwarze pechartige Masse über, aus der mit Wasser Nitrat extrahiert werden kann. Dagegen geht *N*-Phenyl-hydroxylamin in ziemlich guter Ausbeute in Nitrobenzol über, und in ähnlicher Weise entsteht aus Hydrazobenzol, ohne daß nennenswerte Mengen von Nebenprodukten auftreten, Azobenzol.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Ozon auf Tribenzylamin untersucht, das die Phenylgruppen nicht direkt am Stickstoff, sondern in aliphatischer Bildung enthält. Hier entstand in ziemlich einheitlicher Reaktion Benzoesäure, neben wenig Benzaldehyd. Die Oxydation greift also an den Methylengruppen an und oxydiert diese zuerst zur Aldehyd-, dann zur Carboxylgruppe, wobei der Stickstoff gasförmig entweicht, was besonders gut beobachtet werden kann, wenn ohne Lösungsmittel ozonisiert und der Ozonstrom von oben auf das sich bald verflüssigende Tribenzylamin geleitet wird.

¹⁾ B. 32, 346 [1899].

Es hat sich also im Verlauf der jetzigen und der früher mit H. Thienemann durchgeführten Untersuchung gezeigt, daß bei der Einwirkung des Ozons auf Substitutionsprodukte des Ammoniaks nur dann eine Oxydation unter Anlagerung des Sauerstoffs stattfindet, wenn die am Stickstoff haftenden Reste gleich sind und keine zu hohe Molekulargröße aufweisen, wie dies bei den tertiären aliphatischen Aminen der Fall ist, im Gegensatz zum Triphenylamin, das höchstens ein ganz unbeständiges Produkt liefert. Sind dagegen die Substituenten verschieden wie bei den primären und sekundären aliphatischen Aminen und den *N*-Alkyl-anilinen, so erfolgt die Oxydation unter Abbau des Moleküls. Bei den aromatischen Substitutionsprodukten erfolgt dann Oxydation ohne tiefgehende Zerstörung des Moleküls, wenn das entstehende Oxydationsprodukt eine besonders beständige Verbindung darstellt, wie das beim Phenyl-hydroxylamin und beim Hydrazobenzol zutrifft.

Versuche ¹⁾.

Ozon und Trimethylamin.

Das Trimethylamin wurde aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, über Natronkalk getrocknet und in dem mit Kohlendioxyd-Äther-Brei gekühlten Ozonisationsgefäß kondensiert. Das Trimethylamin-Chlorhydrat wurde größtenteils nach der Vorschrift von Eschweiler und Koeppe²⁾ aus Ammoniumchlorid und Formalin durch Erhitzen im Autoklaven dargestellt.

5 ccm der freien Base werden mit 30 ccm Chloroform gemischt und in die Mischung ozonisierter Sauerstoff mit einem Gehalt von 6—9 % Ozon eingeleitet. Das Ende der Reaktion wird erkannt an dem Auftreten von Ozon in den Abgasen und an der Blaufärbung, die von unverbrauchtem gelösten Ozon verursacht wird und die nach Entfernung der Kältemischung rasch verschwindet. Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, wird in die ozonisierte Lösung ohne Rücksicht auf etwa schon ausgeschiedene Krystalle unter Eiskühlung trockene, gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, wobei eine reichliche Krystallabscheidung eintritt. Das Lösungsmittel wird dann auf dem Wasserbad abgedunstet, die zurückbleibenden Krystalle werden auf Ton abgepreßt, erst aus Wasser und dann aus absol. Alkohol umkrystallisiert, bis der konstante Schmelzpunkt von 218° erreicht ist. Nach einmaligem Umkrystallisieren beträgt die Ausbeute rund 90 %.

¹⁾ Ausführliche Angaben über die experimentellen Daten enthält die bei der Universität Marburg eingereichte Dissertation von Max Baltés, 1921.

²⁾ B. 38, 882 [1905].

durch Fällung mit Äther aus der alkoholischen Lösung kann das Salz rein erhalten werden. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade ist es analysenfertig.

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung wurde es mit Bleichromat verbrannt, das Halogen konnte direkt titriert werden.

0.1500 g Sbst.: 0.1781 g CO₂, 0.1248 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.1801 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 16.05 ccm Stickstoff (20°, 752 mm). — 0.1310 g Sbst.: 14.8 ccm Stickstoff (22°, 745 mm). — 0.2076 g Sbst. verbrauchten 18.46 ccm ²/₁₀-Silbernitrat-Lösung. — 0.2100 g Sbst. verbrauchten 18.71 ccm ²/₁₀-Silbernitrat-Lösung.

N(CH₃)₃O, HCl. Ber. C 32.3. H 9.0. N 12.6. Cl 31.8.

Gef. » 32.4, 32.3, » 9.3, 9.3, » 12.4, 12.5, » 31.5, 31.6.

Darstellung des Trimethylamin-oxysds.

5 g Chlorhydrat wurden in Wasser gelöst und frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberoxyd in geringem Überschuß unter Schüttern zugesetzt. Das Chlorsilber wird abfiltriert, das Filtrat wird zur Entfernung der letzten Silbermengen mit Tierkohle aufgeköcht, filtriert und auf dem Wasserbade eingedunstet. Die stark eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab. Die Krystalle werden aus absol. Alkohol umkrystallisiert und aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt bis das über Chlorcalcium getrocknete Produkt bei 96° schmilzt. Die Base enthält zunächst noch 2 Moleküle Krystallwasser, die sie bei langem Verweilen über Schwefelsäure im Vakuum-Exsiccator abgibt.

Ein Präparat, das 3 Monate im Schwefelsäure-Exsiccator gestanden hatte, gab bei der Analyse Werte, die auf die wasserfreie Substanz stimmen.

0.1177 g Sbst.: 0.2074 g CO₂, 0.1292 g H₂O.

N(CH₃)₃O. Ber. C 48.0, H 12.1.

Gef. » 48.1, » 12.3.

Die freie Base ist äußerst hygroskopisch und zerfließt schnell an der Luft. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert sie in langen Nadeln, durch Äther wird sie aus der alkoholischen Lösung in Blättchen gefällt. Durch Sublimation im Vakuum wird sie nach Meisenheimer und Bratring leicht wasserfrei mit dem Schmp. 208° erhalten. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, ist löslich in heißem Chloroform und Essigester, die sie in der Kälte nur schwer zu lösen vermögen, und ist unlöslich in Äther, Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

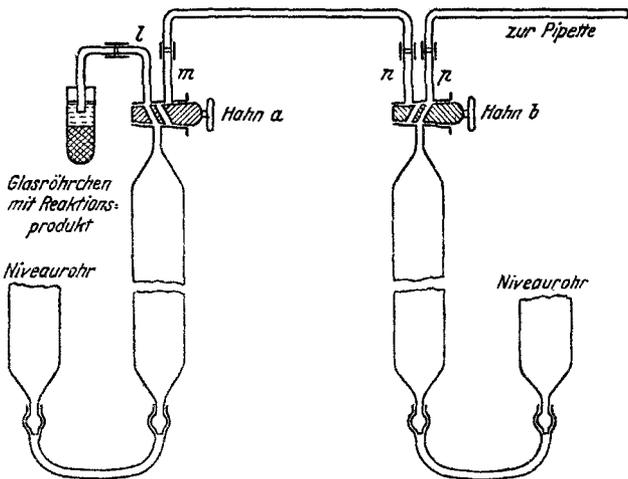
Mit wäßriger Bromwasserstoffsäure eingedampft, liefert sie ein Hydrobromid, das bei 215° schmilzt. Beim Zusammengießen der wäßrigen Lösung der freien Base oder des Chlorids mit konzentrierter, wäßriger Pikrinsäure-Lösung fällt das Pikrat aus, das aus heißem Wasser umkrystall-

siert, bei 200° schmilzt. Das Chlorplatinat bildet sich beim Eindunsten des Chlorhydrats der Base mit 10-proz. Platinchlorid-Lösung. Aus heißem Wasser umkristallisiert, schmilzt es bei 227°. Alle Eigenschaften der freien Base und ihrer Salze sind somit im Einklang mit den Angaben in der Literatur.

Ozonisation des Trimethylamins in Hexan-Lösung.

5 ccm Trimethylamin werden, mit 50 ccm Hexan verdünnt, unter Kühlung mit Äther-Kohlendioxyd solange mit Ozon behandelt, bis die Lösung sich blau zu färben beginnt. Das Reaktionsprodukt, eine weiße, zähe Masse, schmilzt bei Zimmertemperatur und setzt sich als hellgelbes Öl unter dem Hexan ab.

Dieses Öl wird nach dem Abgießen des überschüssigen Hexans rasch in ein kleines Präparatenglas gegossen, das mit Hexan völlig aufgefüllt und, wie aus der Figur ersichtlich ist, an ein mit Quecksilber gefülltes Ureometer so angeschlossen wird, daß alle Luft aus dem Gefäß und dem Verbindungsstück entfernt ist. Sobald die Gasentwicklung aus dem Öl beginnt,



stellt man den Hahn *a* so, daß das Präparatenglas mit der Bürette in Verbindung steht und senkt das Niveauröhr, derart, daß sich das entstehende Gas möglichst unter Atmosphärendruck entwickelt. Es läßt sich dabei nicht vermeiden, daß durch die Gewalt der Gasentwicklung größere Mengen von Hexan mit in die Bürette herübergerissen werden. Nachdem die Gasabspaltung beendet ist und das Gasvolumen Zimmertemperatur angenommen hat, wird durch geeignete Stellung der Hähne *a* und *b* die Verbindung mit einem zweiten Ureometer hergestellt, das durch eine Capillare an das erste angeschlossen ist. Man kann nun das Gas durch das Rohr *m* ohne Verlust in das zweite Meßrohr überführen und messen. während das

mitgerissene Hexan durch den Ansatz *l*, von dem das Zersetzungsgefäß entfernt wurde, herausgedrückt wird. Durch den gleichen Ansatz können auch Absorptionsmittel, mit denen das Gas in Berührung gebracht werden soll, eingesogen werden, wenn man es nicht vorzieht, das Gas in eine bei *p* anzuschließende Hempelsche Pipette überzuführen.

Bei dieser Versuchsanordnung wurden erhalten aus 2.5 ccm Öl 22 ccm Gas. Davon absorbierte Alkohol 16 ccm Formaldehyd. Über Kalilauge und alkalischer Pyrogallol-Lösung trat keine Volumenverminderung ein. Der Gasrest von 6 ccm wurde mit 10 ccm Sauerstoff gemischt und in einer Explosionspipette explodiert. Das Volumen nach der Explosion betrug 11.5 ccm. Die Kontraktion beträgt also 4.5 ccm, entsprechend 3 ccm Wasserstoff. Über Kalilauge trat keine Verminderung ein, dagegen wurden durch alkalische Pyrogallol-Lösung 8.5 ccm überschüssigen Sauerstoffs fortgenommen, so daß ein Gasrest von 3 ccm übrig blieb, der als Stickstoff anzusprechen war.

Bei einem zweiten Versuch entwickelten 3 ccm Öl 54 ccm Gas. Alkohol absorbierte 47 ccm Formaldehyd. Der Gasrest wurde mit 10 ccm Sauerstoff gemischt und das Gasgemisch durch eine mit Palladium-Asbest beschickte Capillare geleitet und verbrannt. Das Lumen der Capillare betrug 0.3 mm und war an der Stelle, wo der Palladium-Asbest lag, auf die Strecke von etwa 5 cm auf 1–1.5 mm erweitert. Es ließ sich dadurch mit Sicherheit eine Explosion der gesamten Gasmenge auf einmal vermeiden. Die Kontraktion betrug 4.8 ccm, entsprechend 3.2 ccm Wasserstoff. Nach Absorption des überschüssigen Sauerstoffs hinterblieben 3.8 ccm Stickstoff.

Das Öl, das nach der Gasentwicklung zurückblieb, wurde mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und auf dem Wasserbad bei gelinder Wärme oder im Vakuum eingedunstet. Die sich ausscheidenden Krystalle sind salzsaures Trimethylamin-oxyl.

1 ccm Öl wurde vor der Gasentwicklung in verdünnte Salzsäure gegossen und die Lösung eingedunstet. Es entweicht Formaldehyd, und es hinterbleibt eine zerfließliche Krystallmasse, die mit Natronlauge ein Amin entwickelt. Durch das Platinsalz wird das Produkt als salzsaures Dimethylamin erkannt.

Destillation des Öls nach der Gasentwicklung. Um bei dieser Destillation flüssige und gasförmige Produkte in gleicher Weise zu fassen, wurde das Rohr des Destillierkolbens mit einem Kork in ein Y-förmiges Rohr eingesetzt, dessen einer Schenkel zu einem Vorstoß erweitert war. Der zweite Schenkel war verbunden mit einem Kondensationsgefäß von der Form einer Waschflasche, das in Kohlendioxyd-Äther-Brei stand. An dieses schlossen sich dann zwei gewöhnliche Waschflaschen, die mit Salzsäure bzw. Barytwasser beschickt waren. Der dritte nach abwärts führende Schenkel des Y-Rohres war mit einem Hahn versehen. Zu Beginn der Destillation war dieser Hahn geschlossen, die gasförmigen Produkte gingen also durch die Waschflaschen, wo Formaldehyd und Amin

teils kondensiert, teils gebunden wurden, während Kohlendioxyd das Barytwasser trübte. Zwischen 98 und 101° ging dann ein Gemisch von Wasser, Formaldehyd und Amin über, das durch den Hahn abgelassen wurde.

Zum Nachweis des Formaldehyds werden Kondensat und Destillat mit Salzsäure angesäuert und mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin zusammengegeben. Es scheidet sich alsbald ein Hydrazon aus, das nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Benzol den richtigen Schmp. von 180–181° zeigt.

Zur Charakterisierung desamins werden gleichfalls Kondensat und Destillat mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorwasserstoffsäure eingedunstet. Die sich ausscheidenden Krystalle werden unter Hinzuziehung eines Vergleichspräparates als das Chloroplatinat des Monomethylamins erkannt.

Ozon und Triäthylamin.

Die freie Base des Handels wird mit dem 2–3-fachen Volum Chloroform verdünnt und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung solange ozonisiert, bis die Abgase reichlich Ozon enthalten. In das klare Reaktionsprodukt wurde unter Eiswasser-Kühlung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet bis zur Sättigung. Für die weitere Aufarbeitung gibt es zwei Wege: Entweder man dunstet das Chloroform bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum ab und erhält eine hellgelbe Salzmasse, die direkt abgenutscht und auf Ton abgepreßt werden kann, oder man dampft das Chloroform auf dem Wasserbad ab, nimmt den öligen Rückstand mit möglichst wenig absol. Alkohol auf und setzt langsam trockenen Äther zu. Das Salz fällt dann meist in Form von Öltröpfchen, die durch starke Kühlung und Reiben erstarren. Weiterer Zusatz von Äther fällt dann vollständig aus. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 140°. Nach 2–3-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol steigt er auf 154°. Beim Umkrystallisieren soll eine Erhitzung der Lösung über 50° möglichst vermieden werden, da sonst langsam Braunfärbung und Zersetzung eintritt.

0.1424 g Sbst.: 11.5 ccm N (14°, 734 mm). — 0.1778 g Sbst. verbrauchten 11.62 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitrat-Lösung.

N(C₂H₅)₃O, HCl. Ber. N 9.1, Cl 23.1.

Gef. » 9.1, » 23.2.

Darstellung des Triäthylamin-oxyds.

Die kalte, wässrige Lösung von 3 g des Chlorhydrats wurde mit einem Überschuß von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd versetzt, und dann das Chlorsilber abfiltriert. Das

Filtrat wird mit Tierkohle gekocht, abermals filtriert und auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand wird mit wenig absol. Alkohol versetzt und dann im Vakuum eingedunstet — eine Operation, die mehrmals wiederholt wird, um das Wasser möglichst zu entfernen. Die konzentriert-alkoholische Lösung krystallisiert beim Kühlen mit Äther-Kohlendioxyd, die Krystalle schmelzen aber auf dem Filter. Die Lösung der Base zeigt alle die von Dunstan und Goulding angegebenen Reaktionen.

0.5 g der Lösung oder auch 0.5 g des salzsauren Salzes der Base geben mit konz. wäßriger Pikrinsäure-Lösung die langen Nadeln des Pikrats, die schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei 165° schmelzen.

Ozonisierung des Triäthylamins in Hexan-Lösung.

4 ccm Triäthylamin wurden mit 20 ccm Hexan verdünnt und dann unter Kühlung mit Eis-Salz-Mischung ozonisiert. Es scheidet sich ein hellgelbes Öl ab, von dem das Hexan größtenteils durch Abgießen getrennt wird, während der letzte Rest durch Abdunsten entfernt wird. Das verbleibende Öl wird in einem Kolben mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reagiert alkalisch und wird nach der Neutralisation mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Der Salzurückstand wird zur Beseitigung von etwas braunem Öl auf Ton abgepreßt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert, oder aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt. Er erweist sich dann als Diäthylamin-Hydrochlorid vom Schmp. 216°. Mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht daraus das Chloroplatinat, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den richtigen Schmelzpunkt von 210° hat. Den bei der Wasserdampf-Destillation im Kolben verbliebenen Rest säuert man mit Schwefelsäure an und destilliert nochmals mit Wasserdampf. Das Destillat hat den Geruch des Acetaldehyds, der mit Fuchsin-schwefliger Säure und mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin als Hydrazon nachgewiesen wurde.

Ozon und Tri-*n*-propylamin.

5 ccm Tripropylamin, mit 15 ccm Chloroform verdünnt, wurden unter Kühlung mit Eiswasser ozonisiert. Die Lösung ist nach beendeter Reaktion klar. Mit Silbernitrat gibt sie eine Chlorsilber-Fällung. Beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung unter Eiskühlung tritt nach einiger Zeit Braunfärbung ein, wahrscheinlich veranlaßt durch eine Zersetzung des entstandenen salzsauren Tripropylamin-oxyds. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das mit heißer konz. wäßriger

Pikrinsäure-Lösung versetzt wird. Es scheidet sich eine Krystallmasse ab, die auf Ton abgepreßt wird. Die Krystalle wurden aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt von 129.5° als das Pikrat des Tripropylamin-oxyds identifiziert. Setzt man der ozonisierten Lösung Salzsäure zu und dunstet dann das Chloroform ab, so färbt sich auch hier die Lösung braun, und es hinterbleibt der gleiche ölige Rückstand, aus dem auf dem eben beschriebenen Wege das Pikrat erhalten werden kann.

Ozonisation des Tri-*n*-propylamins ohne Lösungsmittel.

In 5 ccm der Base wird unter Eiswasser-Kühlung ein lebhafter Strom ozonierten Sauerstoffs eingeleitet, ohne daß jemals Entflammung oder Explosion auftritt. Werden die Abgase durch Wasser geleitet, so färbt dieses nach einiger Zeit Fuchsin-schweflige Säure. Mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin scheiden sich auch geringe Mengen eines Hydrazons aus, die aber zur Charakterisierung durch Umkrystallisieren nicht ausreichen. Dem Geruch nach ist Bildung von Propionaldehyd anzunehmen. Nach beendeter Reaktion ist die Base in ein hellgelbes Öl übergegangen, das deutlich sauer reagiert und sowohl mit Ferrosulfat als auch mit Diphenylamin Salpetersäure erkennen läßt. Bei der Destillation im Vakuum werden keine einheitlichen Produkte erhalten. Setzt man aber konz. heiße wäßrige Pikrinsäure-Lösung zu, so bilden sich zunächst dunkle Öltröpfen, die beim Erkalten und Reiben fest werden. Das abfiltrierte und abgepreßte Produkt wird aus Wasser und aus Alkohol umkrystallisiert und bildet dann die langen Nadeln des Pikrats vom Tripropylamin-oxyd mit dem Schmp. 129.5° .

Ozon und *N*-Phenyl-hydroxylamin.

In eine Lösung von 5 g Phenyl-hydroxylamin in 25 ccm Chloroform wird ozonisierter Sauerstoff eingeleitet. Die Lösung färbt sich anfänglich dunkel und wird undurchsichtig, hellt sich allmählich aber wieder auf. Geringe Mengen teerartiger Produkte setzen sich an den Gefäßwänden ab. Nach Beendigung der Einwirkung dunstet man das Chloroform auf dem Wasserbad ab und destilliert den Rückstand mit Wasserdampf. Das Destillat wird ausgeäthert und der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand rektifiziert. Er siedet bei 206° , zeigt den typischen Geruch des Nitro-benzols und läßt sich glatt in Anilin überführen.

Ozon und Hydrazobenzol.

Man leitet den ozonisierten Sauerstoff in eine Lösung von 3 g Hydrazobenzol in 15 ccm Chloroform, die sich sehr bald gelbrot färbt. Wird nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel auf dem

Wasserbad abgedunstet, so krystallisiert beim Erkalten Azobenzol aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin rein ist und den richtigen Schmp. 68° zeigt.

Ozon und Tribenzylamin.

1 g festes gepulvertes Tribenzylamin wird in ein Ozonisierungsgefäß gebracht und der Gasstrom darauf geleitet. Die Substanz erwärmt und verflüssigt sich, und aus der Flüssigkeit entweichen kleine Glasbläschen, wahrscheinlich Stickstoff. Wird die Reaktion frühzeitig abgebrochen, so ist in dem Reaktionsgemisch Benzaldehyd an dem Bittermandel-Geruch zu erkennen. Verwechslung mit Nitro-benzol ist nicht möglich, da das Reaktionsprodukt, mit Zinn und Salzsäure reduziert, keine Spur von Anilin ergibt. Läßt man die Einwirkung des Ozons auf die in Chloroform oder Hexan gelöste Substanz solange andauern, bis es völlig unverbraucht entweicht und dunstet dann das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab, so hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die auf Ton abgepreßt wird. Nach der Reinigung durch Umkrystallisieren oder durch Sublimation schmilzt das Produkt bei 121° und erweist sich als Benzoesäure.

Marburg, Chemisches Institut.

304. Franz Hein: Chrom-organische Verbindungen, II. Mitteilung: Die abnorme Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds; Tetraphenyl-chromsalze (Abstoßung einer Phenylgruppe).

[Aus d. Chem. Labor. u. Labor. f. Angew. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 12. September 1921.)

In meiner I. Mitteilung¹⁾ über chrom-organische Verbindungen habe ich die Darstellung und einige Eigenschaften des als »Rohbromid« bezeichneten Ausgangsmaterials der Phenyl-chromverbindungen, sowie des Pentaphenyl-chromhydroxydes (C_6H_5)₅Cr.OH + 4H₂O beschrieben; die Muttersubstanz der Base war ihr Bromid, das, einen wesentlichen Bestandteil des Rohbromids bildend, aus diesem nur in wenig reinem, amorphem Zustand hatte erhalten werden können.

Die Darstellung anderer, zur Charakteristik des Pentaphenyl-chromhydroxyds erwünschter Salze in reinem, krystallisiertem Zu-

¹⁾ B. 54, 1905 [1921].