

übergeführt¹⁵⁾, da sie keinen konstanten Siedepunkt zeigte. Der Aldehyd wurde durch Behandlung mit konz. Salpetersäure in Monochlor-essigsäure übergeführt, die durch Misch-Schmp. identifiziert wurde.

Selbstzersetzung des Äthylhypochlorits.

4—5 g Ester¹⁶⁾ wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben sich selbst überlassen. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. trat Zersetzung unter starkem Aufschäumen und Verschwinden der gelbgrünen Farbe ein. Dann wurden durch einen Tropftrichter weitere 35 g Ester allmählich zugesetzt, indem man die sofort eintretende Zersetzung immer erst vorübergehen ließ. Durch den Kühler entwichen Chlor und Salzsäure; der im Kolben verbleibende flüssige Rückstand zerfiel durch Destillation in drei Fraktionen: I. 35—70°, II. 70—80°, III. 80—110°. Aus II erhielt man durch nochmalige Destillation eine Flüssigkeit vom Sdp. 75—77°. Diese wurde durch Reaktionen und Eigenschaften als Essigester identifiziert (Überführung in Essigsäure und Nachweis durch Kakodyl-Reaktion). Aus III, das sehr viel Wasser enthielt, ließ sich durch weitere Destillation kein einheitlicher Körper gewinnen. Die Fraktion zeigte gegenüber Fehlingscher Lösung typische Aldehyd-Eigenschaften und gab starke Chlorreaktion.

118. G. O. Gabel: Die Wechselwirkung zwischen Äthylenoxyd und Anilin.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität zu Charkow.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1924.)

Die Reaktion zwischen Anilin und Äthylenoxyd führt, je nachdem man auf 1 Mol. Amin 1 oder 2 Mol. Oxyd zur Einwirkung bringt, im wesentlichen zum *N*-[β -Oxy-äthyl]-anilin, $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.OH$, oder aber zum *N*-Bis-[β -oxy-äthyl]-anilin, $C_6H_5.N(CH_2.CH_2.OH)_2$. Die erstere Verbindung siedet bei ungefähr 280° und weist ausgesprochenen basischen Charakter auf; sie ist von Demole¹⁾ entdeckt, dann vielfach²⁾ auf anderen Wegen dargestellt und bereits genauer untersucht worden. Das Bis-[β -oxy-äthyl]-anilin dagegen ist bisher kaum bekannt; Knorr³⁾ hat ihm in seiner Arbeit: „Synthesen in der Azin-Reihe“ einige Zeilen gewidmet, es im übrigen aber nur als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des *N*-Phenyl-morpholins benutzt.

Bei dieser Sachlage beschloß ich, mich eingehender mit der Reaktion zwischen Anilin und Äthylenoxyd zu beschäftigen; im besonderen machte ich es mir zur Aufgabe, das Bis-[β -oxy-äthyl]-anilin unmittelbar in reiner Form darzustellen und aufzuklären, welche Richtung die Reaktion, je nach der Temperatur und der Menge der reagierenden Substanzen, einschlägt.

Es wurden drei Versuchsreihen angestellt: In der ersten Serie wurden die gleichen Bedingungen beobachtet wie von Demole, d. h. 4-stgd. Erhitzen äquimolekularer Mengen Äthylenoxyd (5 g) und Anilin (11 g) auf 50°. Hierbei verläuft die Reaktion genau so, wie sie dieser Autor beschrieben hat.

¹⁵⁾ Wiener, M. 8, 449.

¹⁶⁾ Durch wiederholtes Ausfrieren sorgfältig von Wasser befreit.

¹⁾ B. 6, 1024 [1873]; A. 178, 127.

²⁾ Ladenburg, B. 6, 131 [1873], 14, 1876, 2406 [1881]; Otto, J. pr. [2] 44, 16, 17; Laun, B. 17, 675 [1884]; Bad. Anilin-u. Soda-Fabrik, C. 1905, II 1062; Gault, C. r. 145, 127 [1907]; Rindfurt und Harnack, Am. Soc. 42, 1720 [1920].

³⁾ B. 22, 2093 [1889].

Das Endprodukt, eine ziemlich dicke, dunkelbraune Masse, wurde einer Fraktionierung unterworfen:

I. Fraktion:	179—270°	3 g
II. „	: 270—290°	9 g
III. „	: über 290°	3 g
		15 g

Bei weiterem Fraktionieren wurde die zweite Fraktion, die den sekundären Amino-alkohol enthielt, bei 279—283° in einer Menge von 6 g aufgesammelt. Die Ausbeute entspricht also 38 % d. Th.

Im zweiten Versuch wurden 5 g Äthylenoxyd (1 Mol.) mit 44 g Anilin (5 Mol.) 6 Stdn. auf 50—60° erhitzt.

Die erste fraktionierte Destillation ergab:

I:	179—270°	Anilin
II:	: 270—290°	11 g
III:	: über 290°	3 g

Bei weiterem Fraktionieren wurde dann eine Fraktion vom Sdp. 279—283° in der Menge von 8 g (= 50 % d. Th.) erhalten.

Gewinnung des tertiären Amino-alkohols: 5 g Äthylenoxyd (2 Mol.) und 5 g Anilin (1 Mol.) wurden in ein Rohr eingeschmolzen und ca. 4 Stdn. auf 80—90° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde kein Druck festgestellt, auch Äthylen-Geruch war nicht wahrnehmbar. Die schwach gelb gefärbte Masse war dick wie Ricinusöl; beim Kühlen mit Eis erhärtete sie sehr langsam zu strahligen Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Die Schmelztemperatur des *N*-Bis-[β-oxy-äthyl]-anilins ist 58°. Es löst sich gut in Äther, Benzol, Alkohol und Aceton, weniger gut in kaltem Wasser. Mit Wasser reagiert es neutral, mit Säuren unter Wärmeentwicklung.

Analyse nach Kjeldahl. 1 g Sbst.: 0.2663 g bzw. 0.2615 g H₂SO₄.

C₁₀H₁₅O₂N. Ber. N 7.73. Gef. N 7.60, 7.47.

Bestimmung des Molekular-Gewichts nach Rast⁴⁾. 0.0470 g Sbst. in 0.4189 g Campher: Δ = 24°. — 0.0412 g Sbst. in 0.4342 g Campher: Δ = 20°

Mol.-Gew. Ber. für C₁₀H₁₅O₂N 181. Gef. 187, 189.7.

Aus den angeführten Mengen Äthylenoxyd und Anilin wurden 7—8 g erhalten, was 70—80 % d. Th. ausmacht.

Somit müssen wir zu dem Schluß kommen, daß die Reaktion zwischen Äthylenoxyd und Anilin im Sinne einer Bildung von tertiärem Amino-alkohol verläuft. Dies tritt besonders in der zweiten Versuchsreihe hervor, in welcher auf 1 Mol. Äthylenoxyd 5 Mol. Anilin kommen. Selbst unter diesen Bedingungen, die der Bildung von sekundärem Amino-alkohol günstig sind, bildet sich auch tertiärer, während unter anderen Verhältnissen die Bildung von tertiärem Amino-alkohol fast quantitativ vor sich geht.

Salze des *N*-Bis-[β-oxy-äthyl]-anilins.

Das Chlorplatinat erhält man, wenn man in der Kälte Alkohol-Lösungen von Amino-alkohol-Hydrochlorid und Platinchlorid zusammengießt. Es fällt in Form von gelben Nadeln aus, die bei 150—152° unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmelzen.

0.3018 g Sbst.: 0.0746 g Pt. — 0.3398 g Sbst.: 0.0844 g Pt.

Ber. Pt 24.86. Gef. Pt 24.71, 24.78.

⁴⁾ B. 55, 1051 [1922].

Das Pikrat fällt beim Erkalten mit einander gemischter heißer konz. Alkohol-Lösungen von Amino-alkohol (1 Mol.) und Pikrinsäure (1 Mol.) ziemlich bald in schönen gelben, rhombischen Krystallen vom Schmp. 118° aus.

Das Hydrochlorid wurde durch vorsichtiges Neutralsieren von in Wasser gelöstem Amino-alkohol mit Salzsäure und Eindunsten der Lösung im Exsiccator gewonnen. Bei langem Stehen bildete sich dann ein dicker Sirup, der jedoch keine Neigung zum Krystallisieren erkennen ließ.

119. G. O. Gabel: Über das Anhydrid der 2.3-Hypogäasäure.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität zu Charkow.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1924.)

Zur Gewinnung dieses Anhydrids wurde das zuerst von Albitzki¹⁾ benutzte Verfahren angewandt. Bei diesem Verfahren läßt man Acetanhydrid auf Fettsäuren unter Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren einwirken; es hat gegenüber der Verwendung von PCl_5 oder POCl_3 den Vorteil, daß eine Verunreinigung der ungesättigten Säure mit HCl -Anlagerungsprodukten nicht zu befürchten ist. Die Arbeiten von Holde und Schmelkus²⁾ über die Gewinnung von Fettsäure-anhydriden haben die Bedeutung dieses Verfahrens noch weiter bestätigt. Diese Autoren halten es sogar für möglich, die Anwendung zugeschmolzener Röhre ganz zu vermeiden und die Reaktion unter Erwärmen am Rückflußkühler durchzuführen.

Zur Gewinnung des Anhydrids der 2.3-Hypogäasäure wurde die Säure mit der gleichen Gewichtsmenge Acetanhydrid 6—7 Stdn. im Rohr auf 160—170° erwärmt. Nach beendigter Reaktion wurde der Rohrinhalt in eine Schale gebracht und das Acetanhydrid durch Eindampfen entfernt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absol. Äther ließen sich farblose, durchsichtige, sich fest anfühlende Krystalle in Form von Blättchen gewinnen. Schmp. 60°.

0.1517 g Sbst.: 0.4349 g CO_2 , 0.1657 g H_2O . — 0.1189 g Sbst.: 0.3400 g CO_2 , 0.1290 g H_2O .

Ber. C 78.40, H 11.84. Gef. C 78.18, 78.20, H 12.13, 12.02.

Bestimmung des Molekular-Gewichts nach Rast. 0.1252 g Sbst. in 0.4397 g Campher: $\Delta = 23^\circ$. — 0.0453 g Sbst. in 0.5537 g Campher: $\Delta = 6.5^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. für $(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O})_2\text{O}$ 490. Gef. 495.2, 498.

¹⁾ Albitzki: O nekotorych prewraschtscheniach kysloty, S. 104 (russisch).

²⁾ B. 58, 1889 [1920].