



De inwerking van mono-oxaethylamine op nitroderivaten van dimethylaniline

<https://hdl.handle.net/1874/283416>

A. qu. 192, 1924

DE INWERKING VAN MONO-OX-
AETHYLAMINE OP NITRODERI-
VATEN VAN DIMETHYLANILINE



Diss.
Utrecht

1924

C. W. ZAHN



DE INWERKING VAN MONO-OX-
AETHYLAMINE OP NITRODERI-
VATEN VAN DIMETHYLANILINE

Diss. Utrecht 1924

DE INWERKING VAN MONO-OX- AETHYLAMINE OP NITRODERI- VATEN VAN DIMETHYLANILINE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
DR. A. J. P. VAN DEN BROEK, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER GE-
NEESKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN
DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT TE VER-
DEDIGEN TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE OP MAANDAG 2 JUNI 1924, DES
NAMIDDAGS TE 4 UUR DOOR
CORNELIS WARNARDUS ZAHN
GEBOREN TE UTRECHT

J. NOORDUYN EN ZOON — GORINCHEM



Geestes door de ziele der zielgevoelen geleide, U
 overtuigen dat de zielgevoelen de ziele van de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele

U, Hingelende van de zielegevoelen, Hingelende
 de zielegevoelen, dat de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele

Het, dat de zielegevoelen de zielegevoelen, dat de zielegevoelen
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele

U, Hingelende van de zielegevoelen, dat de zielegevoelen
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele

Hingelende van de zielegevoelen, dat de zielegevoelen
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele
 van de zielegevoelen, en de zielegevoelen de ziele

AAN MIJN VADER.

Gaarne maak ik van deze gelegenheid gebruik U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn oprechten dank te betuigen voor het van U genoten onderwijs.

U, Hooggeleerde van Romburgh, Hooggeachte Promotor, dank ik in het bijzonder voor den steun en de welwillendheid, die ik van U tijdens mijn studietijd mocht ondervinden. Dat ik dit proefschrift niet onder Uw directe leiding kon bewerken, heeft mij, mede door de weinige hulpmiddelen, die mij ter beschikking stonden, genoodzaakt, een eenvoudig onderwerp te bestudeeren.

Het vele, dat ik in den tijd, dat ik bij U als assistent werkzaam was, geleerd heb, zal mij steeds een krachtige steun zijn.

U, Hooggeleerde Cohen, dank ik ten zeerste voor Uwe theoretische en practische leiding op Physisch-Chemisch gebied.

Hooggeleerde Kruyt, met groote dankbaarheid gedenk ik ook Uwe boeiende colleges over Kolloïd-Chemie en Phasenleer.

INLEIDING.

In een reeks verhandelingen, gepubliceerd in de Verslagen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen en in het Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, zijn door Prof. VAN ROMBURGH ¹⁾ en zijn leerlingen de resultaten medegedeeld van een onderzoek, dat betrekking had op de bewegelijkheid van één der nitrogroepen in de verschillende nitrodimethylanilinen, tegenover ammoniak en aminen. Hierbij is gebleken, dat de 3-4, 2-3-4 en 3-4-6-nitroderivaten, een door de NH_2 -groep en amineresten vervangbare nitrogroep op de plaats **3** bezitten. Tevens werd gevonden, dat in de trinitroisomeren de bewegelijke nitrogroep door de OCH_3 -rest kan worden vervangen.

Bij het 2-3-4-trinitrodimethylaniline is de bewegelijkheid van die nitrogroep het grootst; daarna volgt het 3-4-6-isomeer, terwijl aan een substitutie in het 3-4-dinitroprodukt de meeste weerstand wordt geboden. Inwerking van ammoniak en methylamine op 2-3-4-trinitrodimethylaniline bracht ook de merkwaardige vervangbaarheid van de dimethylaminogroep door de ammoniak- en de methylaminereest aan het licht.

Tenslotte werd door VAN ROMBURGH ²⁾ en later door

¹⁾ Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1895, 257.

Id. 1913, 369.

Id. 1915, 966.

Rec. Trav. Chim. 42, 804 (1918).

²⁾ Rec. Trav. Chim. 8, 273 e.v. (1889).

hem en SCHEPERS ¹⁾ het eindnitratieprodukt van dimethylaniline, het tetranitrophenylmethylnitramine, aan een uitgebreid onderzoek onderworpen.

De inwerking van water, verschillende primaire, secundaire en tertiaire alcoholen, van ammoniak en van een groot aantal primaire, secundaire en tertiaire aminen, werd bestudeerd. Hierbij werd gevonden, dat de nitrogroep op de plaats 3 met alcoholen, ammoniak en aminen een reactie kan aangaan; in sommige gevallen onder vorming van aethers en aminoverbindingen, in andere gevallen onder vorming van 2-4-6-trinitromethylnitraminophenol, of zouten van dit phenol.

De substitutie van de bewegelijke nitrogroep door ammoniak en aminen verloopt zeer gemakkelijk, reeds bij lage temperatuur. Ook methyl- en aethylalcohol kunnen bij kamertemperatuur met het nitramine reageeren. Voor de inwerking van hoogere alcoholen en water is verhoogde temperatuur noodzakelijk, aangezien bij lage temperatuur geen noemenswaardige omzetting plaats vindt.

Bij lage temperatuur werkt echter water in acetonoplossing ook op het nitramine.

Bij langdurige inwerking van ammoniak of aminen kan ook in sommige gevallen de methylnitraminogroep door de NH_2 -groep of amineresten worden vervangen.

Naar aanleiding van het hierboven beschreven gedrag van het tetranitrophenylmethylnitramine mocht de volgende vraag worden gesteld:

„Hoe en onder welke omstandigheden, reageeren verbindingen, die in haar molekuul de alcohol- en aminefunctie beiden tegelijk bezitten, met het tetranitrophenylmethylnitramine?”

¹⁾ Dissertatie Utrecht 1913.

Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1913, 369.

Een onderzoek in deze richting is dan ook de bedoeling geweest van dit proefschrift.

Als eerste uitgangsprодукt moest dus een verbinding worden gekozen, die de beide genoemde functies bezit. Hiervoor komen in aanmerking de aldehydammoniakken en de aminoalcoholen. De aldehydammoniakken schenen echter, door hun geringe oplosbaarheid in de meest gebruikelijke organische solventia en door hun geringe stabiliteit, minder geschikt. Temeer nog, daar de alcohol- en aminefunctie in deze verbindingen niet sterk op den voorgrond treedt.

Veeleer viel de keus op de aminoalcoholen, verbindingen, die de OH- en NH_2 -groep, aan verschillende koolstofatomen gebonden, bezitten.

De literatuur over de aminoalcoholen is tamelijk beknopt en betrekkelijk weinig is dan ook over de derivaten van deze stoffen bekend. De inwerking van aminoalcoholen op in de kern gesubstitueerde benzolverbindingen wordt nergens beschreven.

Zonder dan ook het uitgangspunt, de inwerking op het tetranitrophenylmethylnitramine, uit het oog te verliezen, worden in de volgende bladzijden de reactieprodukten van den eenvoudigsten vertegenwoordiger der aminoalcoholen, het monooxaethylamine of 1-amino-aethanol-2, met verschillende nitroderivaten van dimethylaniline beschreven.

Tevens worden nog enkele andere derivaten van den genoemden aminoalcohol besproken.

HOOFDSTUK I.

De uitgangsprogramukten.

Monooxaethylamine. Verschillende onderzoekers hebben zich met de synthese van het monooxaethylamine bezig gehouden.

Door WURTZ ¹⁾ werd de base het eerst in den vorm van het platinadubbelzout verkregen. Hij volgde daarbij de meest voor de hand liggende methode ter bereiding van de stof; namelijk de inwerking van een waterige ammoniakoplossing op glykolehloorhydrine.

In een dikwandige gesloten kolf werden de beide stoffen gedurende eenige uren tezamen verhit. Hierdoor ontstond een mengsel van de chloorhydraten van mono-, di-, en trioxaethylamine.

Het gevormde zoutmengsel werd behandeld met absoluten alcohol. Hierin lossen het primaire en secundaire aminezout op. Uit deze oplossing konden dan met PtCl_4 de beide chloorhydraten, als Pt-dubbelzouten, afzonderlijk worden neergeslagen. Eerst praecipiteerde de primaire, daarna de secundaire dubbelverbinding. In vrijen toestand werd het monooxaethylamine door WURTZ niet verkregen.

Eveneens als zout werd de aminoalcohol bereid door

¹⁾ A. 114, 51 (1860)

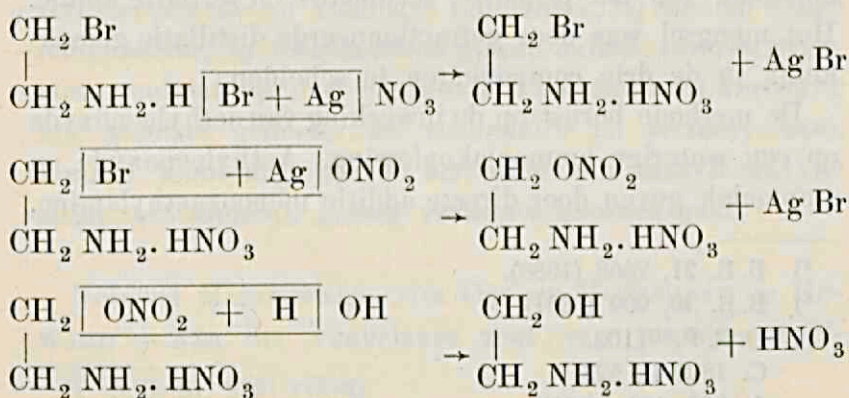
A. 121, 228 (1862)

GABRIEL ¹⁾. Hij paste de [door hem zelf gevonden bereidingswijze voor primaire aminen, via het phtaalmidekalium, toe. Door langdurig koken van phtaalmidekalium met aethyleenbromide bereidde hij het broomaethylphtaalimide. Deze laatste stof ontleedde hij met geconcentreerd zwavelzuur en voegde daarna aan het reactiemengsel pikrinezuur toe. Het pikraat van monooxaethylamine werd dan gevormd. Het bij de splitsing van broomaethylphtaalimide gevormde broomaethylamine wordt dus direct door het zwavelzuur verzeept, waardoor zwavelzuurmonooxaethylamine ontstaat.

GABRIEL ²⁾ beschrijft verder de inwerking van zilvernitraat op broomaethylaminebroomhydraat in waterige oplossing. Hierbij ontstaat het salpeterzure zout van monooxaethylamine.

De reactie verloopt in twee gedeelten. Bij lage temperatuur ontstaat in de eerste plaats het salpeterzure zout van broomaethylamine. Door langdurig koken reageert vervolgens het zilvernitraat met het tweede broomatoom, terwijl tevens de gevormde salpeterzure ester wordt verzeept.

Het verloop van de reactie wordt in de verhandeling van GABRIEL door de volgende vergelijkingen weergegeven:

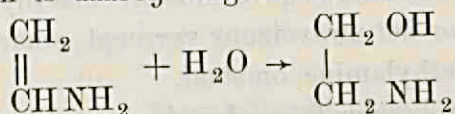


¹⁾ B. B. 21, 566 (1888).

²⁾ B. B. 21, 2666 (1888).

Het hierboven genoemde monooxaethylaminenitraat verkreeg GABRIEL ¹⁾ ook nog langs een anderen weg.

Hij dampte een, met salpeterzuur verzadigde, waterige oplossing van vinylamine zoover mogelijk in. Na langen tijd staan in een geevacueerden exsiccator ontstond dan een draderige kristalmassa van het nitraat. Vinylamine heeft bij deze reactie dus, hoogstwaarschijnlijk onder den invloed van het salpeterzuur, de elementen van het water opgenomen en is daarbij omgezet in monooxaethylamine.



Uit de waterige oplossing van oxaethylaminenitraat werd in beide gevallen, door toevoegen van natriumpikraat, het gele, bij 159,5° smeltende pikraat bereid.

Evenmin als WURTZ heeft dus GABRIEL het monooxaethylamine in vrijen toestand bereid. Daarbij komt nog, dat een vermelding van de opbrengsten in beider verhandelingen ontbreekt.

KNORR ²⁾ is de eerste geweest, die een methode heeft uitgewerkt, waardoor het monooxaethylamine in vrijen toestand kon worden afgezonderd. Hij verkreeg een waterige oplossing van het primaire, secundaire en tertiaire amine. Het mengsel was door gefractioneerde distillatie gemakkelijk in de drie componenten te scheiden.

De methode berust op de inwerking van aethyleenoxyde op een waterige ammoniakoplossing. Aethyleenoxyde en ammoniak geven door directe additie monooxaethylamine.

¹⁾ B. B. 21, 2668 (1888).

²⁾ B. B. 30, 909 (1897).

D. R. P. 97102.

C. 1898 II, 523.

A. 315, 104 (1901).

Het monooxaethylamine addeert eveneens aethyleenoxyde en geeft dioxethylamine. Deze laatste stof vormt op analoge manier met aethyleenoxyde trioxaethylamine.

Merkwaardig is het feit, dat voor de reactie een geringe hoeveelheid water aanwezig moet zijn. In volkomen drogen toestand kunnen ammoniakgas en aethyleenoxyde niet met elkander in reactie treden.

Bij het doorlezen van de verhandeling van KNORR, wordt de indruk gevestigd, dat de aminoethylalcoholen gemakkelijk toegankelijke verbindingen zijn. Neemt men bijvoorbeeld volgens het recept 2 gram molekulen ammoniak op 1 gram molekulen aethyleenoxyde, dan verhouden zich de hoeveelheden van het gevormde primaire, secundaire en tertiaire amine als 2 : 4 : 3. Een bevredigende opbrengst aan primair oxaethylamine.

Het nawerken van deze eenvoudige bereidingswijze gaf echter andere resultaten. De hoeveelheid primaire aminoalcohol was zoo gering, dat er geen sprake van kon zijn deze methode toe te passen voor de bereiding van de voor ons doel benoodigde hoeveelheid van deze stof.

Een eenigszins gewijzigde methode in het Universiteitslaboratorium te Utrecht uitgevoerd, de reactie tussehen aethyleenoxyde en vloeibare ammoniak, bij lage en hooge temperatuur, in toegesmolten glazen buizen, leverde evenmin resultaat op. Het eindprodukt bestond voor verreweg het grootste gedeelte uit secundaire en tertiaire base. Daarbij komt nog, dat de bereiding van aethyleenoxyde altijd met tamelijk groote verliezen gepaard gaat.

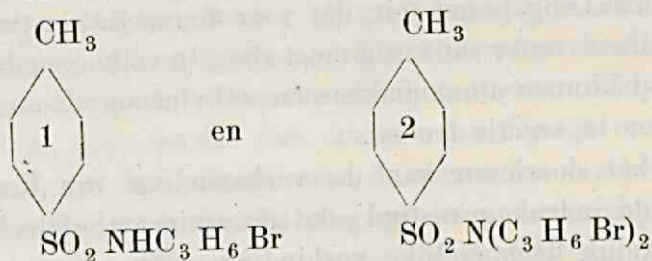
Volgens MARCKWALD, VON DROSTE HUELSHOFF en HOWARD ¹⁾ kan het zwavelzure zout van γ -aminopropyl-

¹⁾ B. B. 31, 3261 (1898).

B. B. 32, 2031 (1899).

alcohol worden bereid door inwerking van trimethyleenbromide op paratoluolsulfamide.

Er ontstaan dan twee amiden:



Het eerste produkt lost op in kokenden alcohol en wordt na zuivering gedurende enkele uren met een overmaat 25-procentig zwavelzuur op 170° — 180° verhit. Hierdoor wordt het sulfamide gesplitst en heeft tevens verzeeping plaats. Uit het gevormde zwavelzure zout kan de base met barytwater worden vrijgemaakt.

Deze werkwijze is te vergelijken met de door GABRIEL gevolgde phtaalimide-methode.

Op bovengenoemde manier zou uit glykolchoorhydrine of aethyleenchloride en paratoluolsulfamide het oxaethylamine kunnen ontstaan. Het is mij echter niet gelukt op deze wijze het gewenschte produkt te verkrijgen.

Voor de bereiding van het monooxaethylamine heb ik nu de oude door WURTZ beschreven methode, de reactie tusschen glykolchoorhydrine en waterige ammoniakoplossing, nog eens gevolgd en deze tot een bruikbare bereidingswijze omgewerkt.

Het voor de reactie benoodigde glykolchoorhydrine verkreeg ik door inwerking van zoutzuurgas op glykol, volgens het door LADENBURG ¹⁾ gegeven voorschrift. Bij het nawerken van dit voorschrift werd hetzelfde resultaat

¹⁾ B. B. 16, 1407 (1883).

verkregen als door VAN DER BURG ¹⁾ is beschreven. De opbrengst aan glykolchloorhydrine wordt namelijk belangrijk grooter, wanneer de stroom zoutzuurgas niet langzaam, maar daarentegen zeer snel in het glykol wordt geleid. Echter bleef steeds, nadat volgens het recept de temperatuur boven 160° was gestegen en zoutzuurgas niet meer door de glykolhoudende vloeistof werd opgenomen, een vrij groote hoeveelheid donkergekleurde vloeistof over. Ik distilleerde die vloeistof af, waarbij de temperatuur snel opliep tot $\pm 230^{\circ}$. Tusschen 230° en 260° werd een vrij groote fractie opgevangen, die na nogmaals distilleeren een hoeveelheid produkt opleverde met kookpunt 250° . De zeer taaie vloeistof is oplosbaar in alcohol, aether en water. S.g. bij 15° C. 1,12. ²⁾ Hoogstwaarschijnlijk heb ik hier verkregen het diaethyleenglykol.

Ook boven 260° werd nog een aanzienlijke hoeveelheid stroopachtige vloeistof opgevangen. Waarschijnlijk een mengsel van hogere polyaethyleenglykolen.

Op de volgende manier nu bereidde ik uit glykolchloorhydrine en ammoniakgas het monooxaethylamine.

In een wijd bekerglas wordt, boven de vrije vlam, één Liter waterige ammoniakoplossing, s.g. 0,91, verwarmd tot 70° . Op den bodem van het bekerglas bevindt zich een spiraalvormig gewonden glazen buis, waarin een aantal kleine gaatjes zijn geblazen. Een zoogenaamde serpentijn dus. De serpentijn is verbonden met een kolf, gevuld met sterke ammonia. Door verwarming kan hieruit ammoniakgas in groote hoeveelheid worden verkregen. ³⁾

¹⁾ Rec. Trav. Chim. 41, 22, (1922).

²⁾ LOURENÇO A. Ch. (3), 67, 275, geeft voor het diaethyleenglykol de volgende konstanten: Kpt 250° , $d_{0^{\circ}} = 1,132$. Eveneens beschrijft hij de oplosbaarheid in alcohol, aether en water.

³⁾ Heeft men een ammoniakbom ter beschikking, dan kan hiervan natuurlijk worden gebruik gemaakt.

Door middel van een trechter met kraan wordt een mengsel van 70 gram glykolchloorhydrine en een even-groote hoeveelheid water, langzaam bij de ammoniak-oplossing in het bekersglas gedruppeld. Tegelijkertijd laat men door de spiraalvormig gewonden buis een krachtigen stroom ammoniakgas in de vloeistof opborrelen. De vloeistof in het bekersglas wordt hierdoor intensief geroerd, terwijl tevens op deze wijze steeds een overmaat ammoniak aanwezig is.

Na ongeveer anderhalf uur is de geheele hoeveelheid glykolchloorhydrine bijgedruppeld. Nog een half uur wordt ammoniak ingeleid en tegelijkertijd de temperatuur van het reactiemengsel tot het kookpunt opgevoerd.

De vloeistof wordt daarna in een porceleinen indamp-schaal overgebracht en op een OSTWALD-oventje verwarmd, totdat het grootste deel van het water is verdampt.

Een dikke kristalbrij blijft over, die bestaat uit ammoniumchloride en de chloorhydraten van het gevormde mono-, di- en trioxaethylamine. Hieruit wordt met een base ammoniakgas en aminoalcohol vrijgemaakt.

De kristalbrij wordt hiertoe voorzichtig zolang met kleine stukjes natriumhydroxyde behandeld, totdat alle ammoniumchloride ontleed is. Kleine stukjes natriumhydroxyde worden genomen, omdat de reactie met groote warmteontwikkeling en heftigheid verloopt.¹⁾ Wanneer ammoniakgas niet meer ontwijkt, brengt men de massa in een ruim koperen distilleerketeltje en vermengt den inhoud hiervan met nog 40 gram vast natriumhydroxyde. Nu wordt boven de vrije vlam afgedistilleerd tot vloeistof niet meer overgaat. Op het laatst treden witte nevels op, terwijl tevens weer water overdistilleert en de reuk van

¹⁾ Indien de reactie niet vanzelf begint, kan men haar door zacht verwarmen inleiden.

ammoniak is waar te nemen. Hoogstwaarschijnlijk tengevolge van de ontleding der gevormde secundaire en tertiaire aminebasen door de sterke natron.¹⁾ Aangezien bij het afdistilleeren de temperatuur langzamerhand tot 180° stijgt, gebruikte ik een koeler met lossen watermantel. Een ruime kolf is aanbevelenswaard om van het hinderlijke schuimen der massa zoo min mogelijk last te ondervinden.

Daar het niet mogelijk is de aminoalcoholen door toevoegen van natriumhydroxyde of kaliumcarbonaat uit de waterige oplossing af te zonderen, een verschijnsel waarin zij analogie vertoonen met het gedrag van aethyleendi-amine, moet de vloeistof aan gefractioneerde distillatie worden onderworpen.

Door driemaal fractionneeren verkreeg ik uit het waterige distillaat 17 gram monooxaethylamine, kokende van 168°—170°. De opbrengst bedraagt 33% van de theoretisch berekende.

KNORR²⁾ verkreeg als opbrengst, bij een volledige omzetting van het gebruikte aethyleenoxyde, hoogstens 22% primairen aminoalcohol.

Boven 170° distilleerde er geen vloeistof meer over, zoodat secundaire en tertiaire aminoaethylalcohol op de bovenbeschreven manier niet kunnen worden bereid. Zooals reeds werd vermeld, zijn de eventueel gevormde secundaire en tertiaire basen in den loop van het distillatieproces met natronloog ontleed.

De van 168°—170° kokende aminoalcohol werd gedurende een week gedroogd op stukjes ongebluschte kalk,

¹⁾ In B. B. 30, 909 (1897) beschrijft KNORR de ontleding van di- en trioxaethylamine door verwarming met kleine hoeveelheden anorganische zouten of basen.

²⁾ Zie pag. 7.

daarna gedistilleerd uit een kolfje met aangesmolten lucht-koeler en direct opgevangen in het met een natronkalkbuisje afgesloten preparaatfleschje.

Kpt. $_{752}$ $169^{\circ}-169^{\circ},5$.

$D_{40}^{20} = 1,021$

Door KNORR ¹⁾ zijn de volgende fysieke konstanten bepaald:

Kpt. $_{757}$ 171° .

$D_{20}^{20} = 1,022$.

Het monooxaethylamine is een kleurlooze, olieachtige vloeistof met zwak ammoniakalen reuk. Op de huid gebracht heeft het dezelfde uitwerking als sterke alkaliën. Bij het kookpunt geeft de damp nevels aan de lucht. Kurk wordt zeer sterk aangetast, waardoor de aminoalcohol een gele kleur verkrijgt. De vloeistof is in iedere verhouding mengbaar met alcohol, pyridine en water, maar onoplosbaar in de meeste andere gebruikelijke organische oplosmiddelen. Het preparaat, dat koolzuur en waterdamp uit de lucht aantrekt, wordt het best bewaard in een stopfleschje, dat in een met natronkalk gevulden exsiccator is geplaatst.

Het monooxaethylamine laat zich gemakkelijk identificeren door het bij 159° scherp smeltende pikraat.

Alhoewel dit zout in de reeds aangehaalde verhandelingen van KNORR en GABRIEL wordt genoemd, ontbreekt toch iedere aanwijzing omtrent de bereiding van de verbinding.

Ten naastbij de theoretische opbrengst kan men verkrijgen door aequivalente hoeveelheden monooxaethylamine en pikrinezuur in zoo weinig mogelijk water te brengen en het reactiemengsel zoolang te koken, tot al het pikrinezuur in oplossing is gegaan. Uit deze oplossing zet zich, na afkoeling, meestal eerst na eenige uren staan, het pikraat in den vorm van een gele draderige kristal massa af, die

¹⁾ B. B. 30, 1492 (1897).

tweemaal wordt omgekristalliseerd uit zoo weinig mogelijk kokend water.

Uitgaande van 2 gram monooxaethylamine, 7,5 gram pikrinezuur en 10 cc. water, verkreeg ik 9 gram monooxaethylaminepikraat. Smpt. 159° .

Teneinde een vergelijking te kunnen maken tusschen de inwerking van monooxaethylamine op de in de volgende bladzijden te bespreken nitroverbindingen en de reeds bekende analoge reacties dier verbindingen met andere alifatische aminen, leek het mij niet ongewenscht, de dissociatiekonstante van het monooxaethylamine te bepalen. Uit het resultaat der metingen kan dan tevens blijken, welken invloed de substitutie van een waterstofatoom van aethylamine door de OH-groep, op de dissociatiekonstante van dit amine heeft.

Ik volgde bij deze bepaling de methode van KOHLRAUSCH. In plaats van een meetlat gebruikte ik echter twee stop-rheostaten (fabrikaat HARTMANN en BRAUN), ieder met 100 Ω ingeschakeld.

Als derden weerstand had ik eveneens beschikking over een gewonen stoprheostaat van hetzelfde fabrikaat. Bij de niet al te verdunde oplossingen gaf 0,1 Ω meer of minder nog een duidelijk verschil in toonsterkte. Hierdoor moest bij de meeste metingen de ligging van het toonminimum over een gebied van 0,1 Ω geschat worden, waardoor een fout van $\pm 0,4\%$ in de weerstandsmetingen niet was te voorkomen. Om analoge reden ontstond dezelfde fout bij de metingen met verdunde oplossingen.

Het vaatje voor de bepaling van het geleidingsvermogen was voorzien van twee ronde geplatineerde platinaelektroden, ieder met een oppervlakte van ongeveer 6 cm.² Hun afstand bedroeg 4 mM. Een thermostaat hield de temperatuur van 25° op $0,02^{\circ}$ konstant.

Het bij de proef gebruikte water was gedistilleerd met behulp van een tinnen koeler en werd bewaard onder een glazen klok, naast een bakje met pijpjes kaliumhydroxyde. Van het monooxaethylamine nam ik de van 169° — $169,5^{\circ}$ kokende fractie. Teneinde absorbeeren van kooldioxyde te voorkomen, gebruikte ik bij de distillatie als ontvanger een klein scheitrechttertje, woog hierin den aminoalcohol en spoelde daarna den inhoud van het trechttertje in een maatkolf.

Het zoutzuurmonooxaethylamine is een zeer hygroscopische stof, die zich moeilijk in zuiveren toestand laat afscheiden. De oplossing van monooxaethylaminechlorhydraat bereidde ik dus door neutraliseeren van een oplossing van een bekende hoeveelheid monooxaethylamine met $0,01\ n$ zoutzuur.

Teneinde de laatste roodkleuring van den als indicator gebruikten druppel phenolphtaleïneoplossing te doen verdwijnen, schudde ik de vloeistof even in aanraking met lucht. Zodoende kon een hinderlijke overmaat van zoutzuur worden voorkomen.

Het glaswerk was van te voren uitgestoomd.

De volgende tabelletjes geven de resultaten der metingen.

Zoutzuurmonooxaethylamine.

$$T = 25^{\circ}$$

Concentratie in gramaequivalenten per Liter	A_v	α
0,03465	93,6	0,84
0,01732	98,6	0,89
0,00866	103,0	0,93
0,00433	106,3	0,96
0,00000	$110,3 = A_{\infty}$	1,00

Monooxaethylamine.

$$T = 25^{\circ}$$

Concentratie in gramaequivalenten per Liter	A_v	α	K
0,15580	3,53	0,015	$3,7 \times 10^{-5}$
0,07790	4,85	0,021	$3,5 \times 10^{-5}$
0,03895	6,64	0,029	$3,3 \times 10^{-5}$
0,01947	9,59	0,042	$3,7 \times 10^{-5}$
0,00000	$230,8 = A_{\infty}$	1,000	

$$\text{Gemiddeld: } K = 3.5 \times 10^{-5}$$

Ter vergelijking volgen hier, naast de dissociatiekonstante van monooxaethylamine, dezelfde konstanten van eenige bekende éénwaardige alifatische aminen. Tevens zijn opgenomen de dissociatiekonstanten van ammoniumhydroxyde en van het tweewaardige aethyleendiamine.

$$T = 25^{\circ}$$

K	Bepaald door	Stof
$1,8 \times 10^{-5}$	NOYES	NH_3
5×10^{-4}	BREDIG	CH_3NH_2
$5,6 \times 10^{-4}$	BREDIG	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
$4,4 \times 10^{-4}$	BREDIG	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
$3,5 \times 10^{-5}$	—	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

Uit vorenstaand tabelletje volgt, dat door de substitutie van een waterstofatoom in het aethylamine door de OH-groep, de dissociatiekonstante belangrijk wordt verlaagd.

Bij de bereiding van deze
3-4-dinitrodimeethylaniline. stof heb ik de door VAN ROMBURGH ¹⁾ en SCHEPERS ²⁾ gegeven voorschriften geheel gevolgd. Het 3-4-dinitrodimeethylaniline kan door omkristalliseeren uit ijsazijn in fraaie oranjegele naalden worden verkregen.

Smpt. 175°-176°.

Het bij de nitratie eveneens verkregen 3-6-dinitrodimeethylaniline werd niet verder gezuiverd.

Deze beide nitroprodukten worden
3-4-6- en 2-3-4-trinitrodimeethylaniline. bereid door nitratie van 3-4-dinitrodimeethylaniline (Smpt. 176°) met verdund salpeterzuur volgens een door VAN ROMBURGH ³⁾ gegeven voorschrift.

In hoofdzaak ontstaat bij deze nitratie 3-4-6-trinitrodimeethylaniline. Om echter de opbrengst aan 2-3-4-isomeer zoo groot mogelijk te maken, is het noodig gebleken de nitratie met kleine hoeveelheden tegelijk uit te voeren.

De volgende werkwijze heb ik dus gevolgd.

In een mortier worden 3 gram fijngepoederd 3-4-dinitrodimeethylaniline bij kleine hoeveelheden samengewreven met 60 gram salpeterzuur s.g. 1,36. Een noemenswaardige

¹⁾ Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1895, 23 Febr. Id. 1900, 24 Jan.

Rec. Trav. Chim. 8, 272 (1889).

²⁾ Dissertatie Utrecht 1913, 14.

³⁾ Rec. Trav. Chim. 8, 275 (1889).

temperatuurverhooging treedt niet op. Verreweg het grootste gedeelte van het dinitroprodukt gaat in oplossing. Na eenigen tijd ontstaat in de oranjeroode vloeistof een geel vlokkig neerslag. Wanneer het reactiemengsel echter, na ongeveer een half uur aan zichzelf te zijn overgelaten, nog geen neerslag heeft gevormd, voegt men een paar kristalletjes natriumnitriet toe.

Het gele neerslag ontstaat dan direct. Na verloop van nog een half uur wordt over glaswol afgezogen en ter verwijdering van het salpeterzuur enkele malen met koud water nagewasschen. Het op het filter achtergebleven reactieprodukt, dat een mengsel is der beide trinitroisomeren, wordt nu in een kolf eenigen tijd opgekookt met alcohol (96°/o)¹⁾ en daarna zoo snel mogelijk afgezogen. Het residu wordt nog driemaal op het filter met kokenden alcohol overgoten. In het filtraat is nu opgelost het 2-3-4-trinitrodimethylaniline en een weinig van het 3-4-6-isomeer. Op het filter blijft achter 3-4-6-trinitrodimethylaniline.

Van het filtraat wordt zooveel alcohol afgedistilleerd, dat rijkelijke kristalvorming begint. De gevormde kristal-massa wordt afgezogen en gedroogd. Daarna wordt het produkt opgelost in zoo weinig mogelijk aceton. In een kristalliseerschaltje laat men het oplosmiddel bij kamertemperatuur verdampen, waardoor de beide isomeren zich in duidelijk verschillende kristalvorm afzetten. Met behulp van loupe en pincet worden de plaatvormige, oranje kristallen van het 2-3-4-trinitrodimethylaniline uitgezocht. Na nog éénmaal omkristalliseeren uit hetzelfde oplosmiddel verkrijgt men het produkt in groote, oranje kristallen.

¹⁾ Waar in het vervolg van alcohol wordt gesproken, is steeds bedoeld 96%.

De opbrengst bedraagt 0,5 gram.

Smpt. 153° — 154° .

Het residu, bestaande uit 3-4-6-trinitrodimethylaniline, kan op dezelfde manier uit aceton worden omgekristalliseerd. Het vormt dan roode kristallen. Opbrengst 2 gram.

Smpt. 196° .

Voor een volgende nitratie van 3 gram 3-4-dinitrodimethylaniline werd gebruik gemaakt van het reeds gebezigde salpeterzuur, nadat dit zuur door toevoegen van de berekende hoeveelheid salpeterzuur s.g. 1,50 weer op de vereischte concentratie was gebracht.

Tetranitrophenylmethyl- nitramine.

Ook voor de bereiding van deze stof heb ik de door VAN ROMBURGH en SCHEPERS ¹⁾ uitgewerkte bereidingsmethode bijna geheel gevolgd.

In plaats van salpeterzuur s.g. 1,51, gebruikte ik een zuur met s.g. 1,48. Teneinde water buiten te sluiten werd de kolf met het reactiemengsel verbonden met een, met geconcentreerd zwavelzuur gevuld, waschfleschje. Na een week staan werd het tetranitrophenylmethylnitramine afgezogen over glaswol. Na éénmaal oplossen in geconcentreerd salpeterzuur, waaraan ter bescherming van de bewegelijke nitrogroep een weinig geconcentreerd zwavelzuur werd toegevoegd en na vervolgens het produkt te hebben neergeslagen met overmaat zwavelzuur, verkreeg ik het nitramine in voldoende zuiveren toestand.

Smpt. 145° — 146° .

Het filtraat, dat na het afzuigen van het nitramine

¹⁾ Dissertatie Utrecht 1913, 18.

Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1913, 369.

overblijft, werd gedurende twee weken in een kolf bewaard. Er had zich daarna een nieuwe hoeveelheid nitramine afgezet, die op dezelfde manier werd gezuiverd.

De totale opbrengst bedroeg, wanneer van 20 gram dimethylaniline werd uitgegaan, 40 gram. Hiervan werden 5 gram bij de tweede bewerking gewonnen.

Het bij de reactie tevens gevormde trinitrophenylmethylnitramine werd niet verder verwerkt.

HOOFDSTUK II.

De inwerking van monooxaethylamine op tetranitrophenylmethylnitramine.

De groote bewegelijkheid van de 3-nitrogroep in het tetranitrophenylmethylnitramine is het eerst uitvoerig beschreven in een verhandeling van VAN ROMBURGH ¹⁾ en later door hem en SCHEPERS ²⁾. Zij beschrijven de reacties van genoemd nitramine met water, alcoholen, ammoniak en aminen.

Daarbij is gebleken, dat de inwerking van water en alcoholen langzaam verliep in vergelijking met de veelal heftige reactie van het nitramine met ammoniak of aminen.

Het verloop van de reactie tusschen het tetranitrophenylmethylnitramine en monooxaethylamine zou dus tweeledig kunnen zijn. Zoowel de OH-groep als de NH_2 -groep kunnen substitueerend werken, waarbij in beide gevallen salpeterigzuur zou worden gevormd.

Het meest waarschijnlijk was echter, dat de aminoalcohol zich zou gedragen als ammoniak of als een amine. Dat dit inderdaad het geval is, deden de verschijnselen,

¹⁾ Rec. Trav. Chim. 8, 273 e. v. (1889).

²⁾ Dissertatie, Utrecht, 1913.

Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1913, 369.

die bij de reactie tusschen de beide stoffen werden waargenomen, reeds vermoeden.

De volgende proeven heb ik genomen.

In een bekerglaasje bracht ik een weinig watervrij monooxaethylamine en hierbij voorzichtig kleine hoeveelheden tetranitrophenylmethylnitramine. Dadelijk begint een heftige reactie, die gepaard gaat met groote warmteontwikkeling en vuurverschijnselen. Er ontwikkelen zich roode nevels, die den reuk hebben van nitreuze dampen. Een zwarte verkoolde massa blijft achter. Blijkbaar heeft dus volkomen ontleding plaats gehad.

SCHEPERS ¹⁾ constateerde een analoog verschijnsel. Ammoniakgas reageert eveneens direct met tetranitrophenylmethylnitramine. De reactie gaat ook gepaard met groote warmteontwikkeling en vuurverschijnselen.

Teneinde de groote warmteontwikkeling en verkoling zooveel mogelijk tegen te gaan, werd het bekerglaasje met monooxaethylamine afgekoeld in een koudmakend mengsel van ijs en keukenzout.

In 2 gram, op deze manier gekoelden aminoalcohol, bracht ik bij kleine gedeelten een even groote hoeveelheid fijngespoederd tetranitrophenylmethylnitramine. De eerste hoeveelheden losten met een sissend geluid op, terwijl witte nevels ontweken. De vloeistof werd donkerrood ²⁾. Langzamerhand had de reactie minder heftig plaats. Nadat de geheele hoeveelheid nitramine was toegevoegd, werd met alcohol verdund en zoolang op een waterbad verwarmd, totdat een donkerroode oplossing was ontstaan.

¹⁾ Dissertatie Utrecht 1913, 39.

²⁾ VAN ROMBURGH vond dat het nitramine met ammoniak en aminen eveneens onder donkerroodkleuring reageert.

Rec. Trav. Chim. 8, 279, 281 (1889).

Uit deze oplossing zette zich na afkoeling een donkerroodgekleurd kristallijn produkt af. Ter ontkleuring werd de stof nog éénmaal in kokenden alcohol opgelost en behandeld met een weinig bloedkool. Uit deze oplossing verkreeg ik een in gele plaatjes gekristalliseerde stof, smeltende van 146° — 148° . Een laatste omkristallisatie uit hetzelfde oplosmiddel verhoogde het smeltpunt een weinig.

Smpt. $147,5^{\circ}$ — $148,5^{\circ}$.

Gemengd met tetranitrophenylmethylnitramine, dat bij 146° smelt, constateerde ik een belangrijke smeltpuntsdaling.

Wordt het monooxaethylamine met water, waarmede het in alle verhoudingen mengbaar is, verdund, dan reageert het nitramine ook bij kamertemperatuur zonder vuurverschijnselen, terwijl verkoling evenmin optreedt. Tevens wordt op die manier de opbrengst aan nieuwe stof aanzienlijk grooter dan bij de hierboven beschreven bereidingswijze met watervrij oxaethylamine.

Een groot aantal proefnemingen met waterige monooxaethylamineoplossingen van verschillende concentraties, leerde mij, dat een 8-procentige amineoplossing de gunstigste resultaten oplevert.

Op één grammolekuul tetranitrophenylmethylnitramine nam ik twee grammolekullen monooxaethylamine, omdat de helft van de gebruikte hoeveelheid aminoalcohol door het bij de reactie vrijkomende salpeterigzuur wordt gebonden.

Als eindresultaat paste ik de volgende bereidingsmethode toe.

In 25 cc. 8-procentige monooxaethylamineoplossing worden onder omroeren, 5 gram fijngewreven tetranitrophenylmethylnitramine bij kleine gedeelten gebracht. De

vloeistof behoeft niet afgekoeld te worden, daar een noemenswaardige temperatuurverhooging niet optreedt. Reeds bij de eerste kleine hoeveelheid nitramine neemt de vloeistof een donkerroode kleur aan.

Wanneer al het nitramine met de aminoalcoholoplossing is vermengd, wordt het reactiemengsel op een kokend waterbad verwarmd. Hierbij treedt een levendige reactie op en men moet er voor zorg dragen, dat door de schuimvorming de vloeistof niet over den rand van het beker-glaasje loopt. Na ongeveer vijftien minuten is de reactie afgelopen en wordt de inhoud van het beker-glaasje met water verdund. In de meeste gevallen ontstaat dadelijk een vast neerslag. Soms echter is het noodig, om door schudden, het aanvankelijk olieachtige reactie-produkt vast te doen worden. Een enkele maal helpt ook schudden niet. In dit geval heeft echter na eenige uren staan het produkt den vasten aggregaattoestand steeds aangenomen.

Het neerslag wordt fijngewreven, afgezogen en gewasschen met water. Daarna wordt het omgekristalliseerd uit een mengsel van aceton en alcohol, totdat het smelt-punt niet meer verandert. Men verkrijgt op die manier gele, glanzende plaatjes.

Smpt. $147,5^{\circ}$ — $148,5^{\circ}$.

Fraaie kristallen ontstaan door het produkt op te lossen in zoo weinig mogelijk aethylacetaat en het oplosmiddel bij kamertemperatuur in een kristalliseerschaal te laten verdampen.

De stof is goed oplosbaar in aceton en aethylacetaat, tamelijk in alcohol en vrijwel onoplosbaar in koud benzol en aether.

Uit 5 gram nitramine verkreeg ik op deze manier 3 gram van de nieuwe stof.

De analyse gaf het volgende resultaat:

I	0,2104	gram stof	gaven	44,0 cc. N ₂	bij 11° C. en 757 mM.
II	0,1986	" "	"	41,6 cc. N ₂	" 15° C. " 765 mM.
III	0,2586	" "	"	0,2934 gr. CO ₂	en 0,0791 gr. H ₂ O
IV	0,2223	" "	"	0,2536 gr. CO ₂	en 0,0662 gr. H ₂ O

Gevonden:	C	H	N
I	—	—	24,75°/o
II	—	—	24,66°/o
III	30,95°/o	3,40°/o	—
IV	31,12°/o	3,31°/o	—

Berekend voor

C ₉ H ₁₀ O ₉ N ₆	31,21°/o	2,89°/o	24,28°/o
--	----------	---------	----------

Een streng structuurbewijs voor de nieuwe stof moet uit twee gedeelten bestaan:

1^e. het bewijs, dat de bewegelijke nitrogroep op de plaats 3 is vervangen;

2^e. het bewijs, dat het monooxaethylamine met de NHC₂H₄OH-rest aan de benzolkern is gebonden.

1^e. Dat een nitrogroep heeft gereageerd met den amino-alcohol, leerde een onderzoek van het filtraat, waarin de reactie heeft plaats gehad. Enkele druppels hiervan, met water verdund en behandeld met joodkalium-stijfseloplossing, geven na aanzuren een duidelijke nitrietreactie.

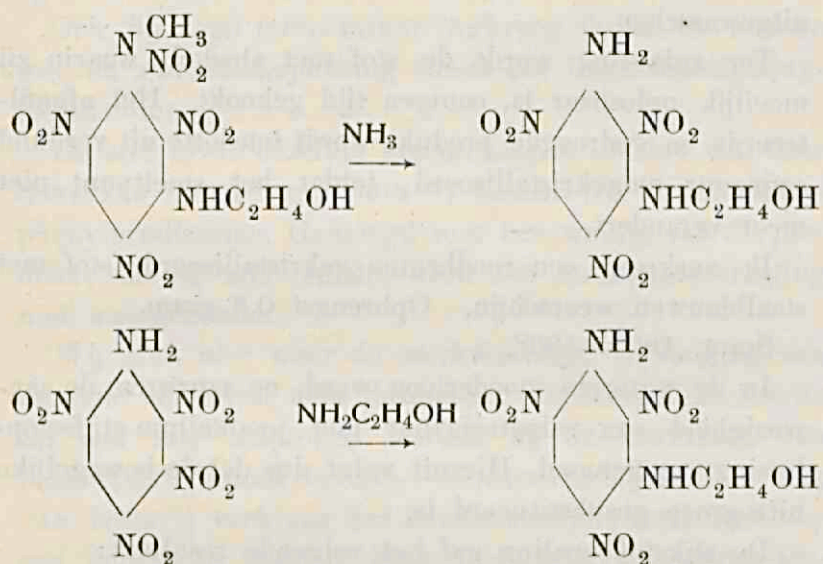
Om de plaats van de gesubstitueerde nitrogroep te bepalen, heb ik het tetranitraniline met monooxaethylamine behandeld.

Evenals het tetranitrophenylmethylnitramine bezit het tetranitraniline een bewegelijke nitrogroep op de plaats 3.

Met alcoholen en aminen reageert het op dezelfde manier als het genoemde nitramine, onder vorming van aethers of aminoverbindingen ¹⁾.

De inwerking van ammoniak op het door mij gevonden produkt zou dus dezelfde stof kunnen geven, als bij de reactie tusschen tetranitraniline en monooxaethylamine kan ontstaan.

Het reactieverloop kan door het volgende schema worden weergegeven:



Het voor deze reactie benoodigde tetranitraniline bereidde ik volgens een voorschrift van VAN DUIN ²⁾. Het ruwe produkt werd éénmaal omgekristalliseerd uit ijszijn en gedroogd in een exsiccator boven stukjes kaliumhydroxyde.

Het aldus verkregen nitroprodukt smelt bij 208°-210° en is gebleken voldoende zuiver te zijn voor het gestelde doel.

¹⁾ FLÜRSCHHEIM, D. R. P. 243079.
C. 1912 I, 620.

²⁾ Dissertatie Utrecht 1918, 28.

Het reactieprodukt van het nitraniline en monooxaethylamine verkreeg ik als volgt:

2 gram tetranitraniline worden met een 20-procentige waterige monooxaethylamineoplossing, die, om de reeds genoemde reden, tweemaal de theoretische hoeveelheid amine bevat, gedurende een kwartier op het waterbad verhit. Daarna laat men ongeveer één uur staan en verdunt het bijna zwarte reactiemengsel met veel water. Het zeer donker gekleurde neerslag wordt afgezogen en met water uitgewassen.

Ter zuivering wordt de stof met alcohol, waarin zij moeilijk oplosbaar is, eenigen tijd gekookt. Het afgefiltreerde en gedroogde produkt wordt tenslotte uit verdund azijnzuur omgekristalliseerd, totdat het smeltpunt niet meer verandert.

Ik verkreeg een roodbruine gekristalliseerde stof met staalblauwen weerschijs. Opbrengst 0,8 gram.

Smpt. 182° — 183° .

In de waterige moederlôog werd, na aanzuren, de aanwezigheid van salpeterigzuur met joodkalium-stijfseloplossing, aangetoond. Hieruit volgt dus dat de bewegelijke nitrogroep gesubstitueerd is.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

0,1870 gr. stof gaven 39,3 cc. N_2 bij 16° C. en 761 mM.

Gev. $N = 24,50\%$.

Ber. voor $C_8H_9O_7N_5$ $N = 24,38\%$.

De reactie tusschen het door mij uit tetranitrophenylmethylnitramine en monooxaethylamine verkregen produkt en ammoniak, een reactie die waarschijnlijk ook de hierboven beschreven verbinding zou opleveren, verliep echter in een niet voorziene richting. Inplaats van een substitutie

van de methylnitraminogroep alléén, wordt ook de monooxaethylaminester door de NH_2 -groep vervangen en ontstaat het trinitrometaphenyleendiamine.

Verwarmt men namelijk de stof gedurende ongeveer een half uur met geconcentreerde ammoniakoplossing op het waterbad en laat daarna twee dagen staan, dan ontstaat een donkerbruin reactieprodukt, dat na te zijn opgekookt met alcohol en omgekristalliseerd uit veel kokend ijszijn bij 290° smelt.

Ook bij lage temperatuur verkreeg ik uit de nieuwe stof en ammoniakoplossing steeds het trinitrometaphenyleendiamine.

De stof heeft dezelfde eigenschappen als het o.a. door SCHEPERS ¹⁾ en VAN DUIN ²⁾ beschreven trinitrometaphenyleendiamine. Gemengd met een weinig van dit produkt, dat bij 288° smolt, werd een smeltpuntsverlaging niet waargenomen.

Wij zien hier weer de merkwaardige vervanging van de eene aminester door de andere. Een dergelijke reactie zal ook nog besproken worden bij de inwerking van monooxaethylamine op 2-3-4-trinitrodimethylaniline. Ook VAN DUIN ³⁾ verkreeg het trinitrometaphenyleendiamine op een dergelijke manier. Door inwerking van sterke ammoniakoplossing op 2-4-6-trinitro-3-anilidophenylmethylnitramine en op 2-4-6-trinitro-3-dimethylamidophenylmethylnitramine bereidde hij de genoemde verbinding.

Werd door bovenstaande onderzoeken de gezochte omzetting wel niet bereikt, toch valt de conclusie er uit te trekken, dat in het door mij verkregen produkt *de*

¹⁾ Dissertatie Utrecht 1913, 41.

²⁾ id. id. 1918, 35.

³⁾ id. id. 1918, 36.

nitrogroep op de plaats 3 met het monooxaethylamine heeft gereageerd.

2°. Rest ons nu nog te bewijzen, dat is ontstaan een oxaethylaminoderivaat van het tetranitrophenylmethylnitramine; dat dus een OH-groep aanwezig is. De inwerking van phosphorpentachloride levert het bewijs hiervoor.

2 gram van de bij 147,5°-148,5° smeltende verbinding vermengde ik met 1,3 gram phosphorpentachloride in een, met een chloorcalciumbuisje afgesloten, Erlenmeyerkolffje van 25 cc. inhoud. Op het kokende waterbad geplaatst laat de reactie niet lang op zich wachten. De inhoud van het kolffje vervloeit geheel en al en er ontwijkt een groote hoeveelheid chloorwaterstof. Na ongeveer 10 minuten houdt het schuimen op en is de reactie afgelopen. De gele stroperige stof, die is ontstaan, wordt nu zoolang met kleine hoeveelheden ijswater behandeld, totdat de kleine overmaat phosphorpentachloride en het bij de reactie gevormde phosphoroxychloride ontleed is. Omroeren met een glazen staafje versnelt dit proces aanmerkelijk. Nog een uur ongeveer laat men de stof met water in aanraking, giet daarna de bovenstaande vloeistof af en kookt het nog steeds olieachtige reactieprodukt eenigen tijd met weinig alcohol.

Na enkele minuten is de olieachtige druppel overgegaan in een vaste stof, die door toevoegen van meer kokenden alcohol wordt opgelost en daarna gedurende korten tijd met bloedkool wordt gekookt.

Uit het filtraat zetten zich na afkoelen gele kristallen af, die worden afgezogen en nagewasschen met alcohol. Na verscheidene malen omkristalliseeren uit hetzelfde oplosmiddel, verandert het smeltpunt niet meer. De opbrengst bedraagt 1,5 gram.

Smpt. 126°—127°.

De verbinding is lichtgeel en geeft fraaie kristallen, is in alcohol bij kookhitte goed, eveneens zeer goed in benzol, maar zeer weinig oplosbaar in aether.

Uit de alcoholische moederloog kan door verdunnen met water nog een weinig stof verkregen worden.

Nadat chloor kwalitatief was aangetoond, werd een quantitative chloorbepaling volgens de methode van VOLHARD ¹⁾ gedaan.

De resultaten der analyse volgen hier:

I 0,3084 gr. stof gaven 0,1199 gr. AgCl

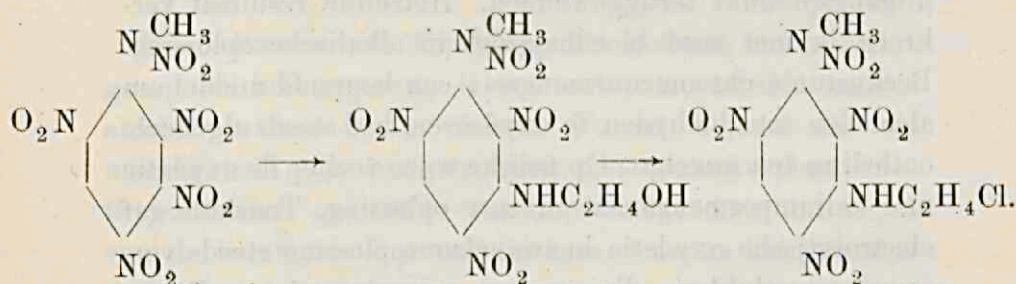
II 0,2141 gr. stof „ 0,0832 gr. AgCl

Gev. I Cl = 9,62 %

II Cl = 9,61 %

Ber. voor $C_9H_9O_8N_6Cl$ Cl = 9,73 %

Uit het bovenstaande volgt dus, dat het verkregen chloorderivaat is ontstaan door substitutie van een OH-groep door chloor. Daarmede is dan wel het volgende reactieschema, voor de omzetting van tetranitrophenylmethyl-nitramine met monooxaethylamine en daarop volgende inwerking van phosphorpentachloride, gerechtvaardigd.



¹⁾ Door smelten met soda en salpeter.

A. 190, 40 (1878).

Bij de reactie tusschen aminoalcohol en nitramine is het dus de NH_2 -groep, die met de bewegelijke nitrogroep heeft gereageerd. De gevormde verbinding is het 2-4-6-trinitro-3-oxaethylaminophenylmethylnitramine. Door inwerking van phosphorpentachloride op deze stof ontstaat het 2-4-6-trinitro-3- β -chlooraethylaminophenylmethylnitramine.

De aanwezigheid van een OH-groep in 2-4-6-trinitro-3-oxaethylaminophenylmethylnitramine, scheen de mogelijkheid te openen om door oxydatie van die OH-groep tal van nieuwe derivaten te bereiden. Tevens zou het ontstaan van een aldehyde of zuur weer een bewijs kunnen zijn voor de juistheid van de voor 2-4-6-trinitro-3-oxaethylaminophenylmethylnitramine voorgestelde structuurformule.

Het is mij echter niet mogen gelukken met deze oxydatie het gewenschte resultaat te bereiken, alhoewel ik bij de verschillende proeven van de meest uiteenlopende oxydatiemiddelen gebruik heb gemaakt en ook de concentratie der reageerende stoffen en de temperatuur van het reactiemengsel aan vele wijzigingen heb onderworpen.

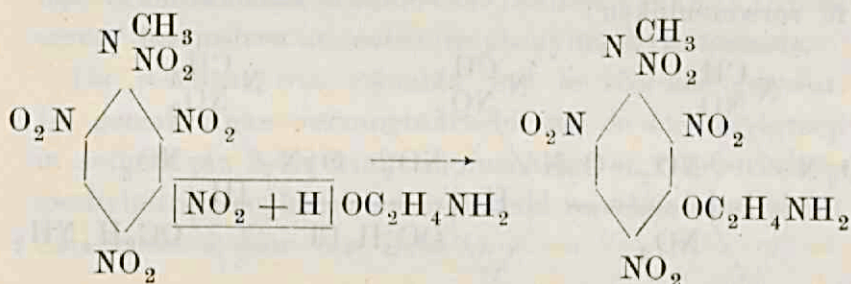
Zoo werd met waterstofperoxyde als oxydans, al of niet in tegenwoordigheid van een ferrizout, steeds het uitgangsprодукt teruggewonnen. Hetzelfde resultaat verkreeg ik met rood bloedloogzout in alkalische oplossing. Beckmann's chroomzuurmengsel, een beproefd middel om alcoholen tot aldehyden te oxydeeren, had steeds algeheele ontleding ten gevolge. Op gelijke wijze verliep de oxydatie met kaliumpermanganaat in zure oplossing. Tenslotte gaf electrolytische oxydatie in zwavelzuuroplossing steeds versmeringsprodukten, die verdere zuivering niet toelieten.

Toen de oxydatieproeven niet gelukten heb ik getracht,

door acetyleren of benzoyleeren, nog eenige derivaten van 2-4-6-trinitro-3-oxaethylaminophenylmethylnitramine te verkrijgen. Maar ook hierbij ontstonden steeds versmerings- en verharsingsprodukten, waaruit ik gedefiniëerde verbindingen niet heb kunnen afzonderen.

Aangezien de aminoalcoholen in 't bezit zijn van een OH-groep, moet het theoretisch mogelijk zijn om, door op een of andere manier de NH_2 -groep onwerkzaam te maken, de reactie tusschen monooxaethylamine en tetranitrophenylmethylnitramine zoo te leiden, dat deze OH-groep een reactie aangaat met de bewegelijke nitrogroep van het nitramine.

Men zou op deze wijze den met het 2-4-6-trinitro-3-oxaethylaminophenylmethylnitramine isomeren aminoethylaether kunnen verkrijgen:



De meest voor de hand liggende methode om de NH_2 -groep te inaktiveeren, is het omzetten van den aminoalcohol in een zijner zouten. Tevens bestaat dan de mogelijkheid om het eventueel met tetranitrophenylmethylnitramine gevormde reactieprodukt, door toevoegen van de berekende hoeveelheid base, weer in het primaire amine om te zetten.

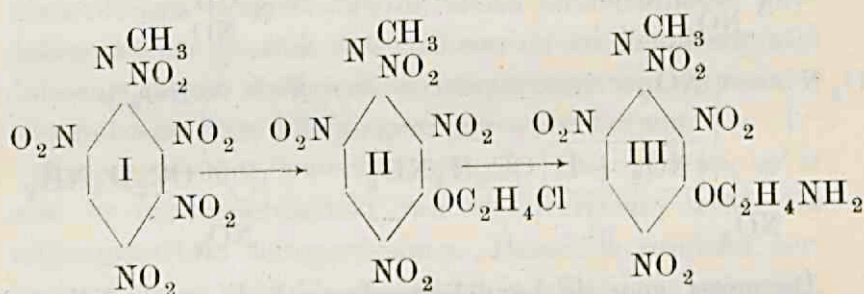
Het gemakkelijkst toegankelijke, niet hygroscopische zout, is dat van het pikrinezuur. Daarom trachtte ik op het

tetranitrophenylmethylnitramine te laten inwerken het monooxaethylaminepikraat (zie pag. 12). De moeilijkheid was allereerst gelegen in de onoplosbaarheid van dit pikraat in benzol. Dit is namelijk de eenige organische vloeistof waarin het tetranitrophenylmethylnitramine zonder omzetting oplost. Toch heb ik een oplossing van het nitramine in, boven metallisch natrium, gedroogd benzol geruimen tijd gekookt met monooxaethylaminepikraat. Versmeringsprodukten waren echter het resultaat.

Ook wanneer nitramine en pikraat in drogen toestand werden gemengd en het mengsel in een waterbad werd verwarmd, constateerde ik steeds versmering.

Hetzelfde werd gevonden bij de inwerking van zoutzuur-oxaethylamine op het nitramine. Steeds ontstonden niet verder te identificeeren olieachtige produkten.

Tenslotte heb ik getracht het volgende reactieschema te verwezenlijken:



De reactie tusschen glykolchloorhydrine en tetranitrophenylmethylnitramine leidde inderdaad tot de vorming van produkt II. Maar deze verbinding ontstaat als bijprodukt, terwijl als voornaamste reactieprodukt in hoofdzaak het trinitromethylnitraminophenol wordt gevormd. Het glykolchloorhydrine is dus een alcohol, die op twee manieren met het nitramine kan reageeren.

Ook bij de inwerking van andere alcoholen op tetra-

nitrophenylmethylnitramine was reeds door VAN ROMBURGH en SCHEPERS ¹⁾ geconstateerd, dat naast den aether, steeds eenig trinitromethylnitraminophenol en omgekeerd naast dit phenol, steeds een weinig van den aether werd gevormd.

De hoeveelheid van het bijprodukt was echter in alle gevallen zeer gering, in sommige gevallen zooals b.v. bij de inwerking van allylalcohol zelfs niet te wege. Alleen bij de inwerking van amylalcohol scheen het alsof de hoeveelheid naast den aether gevormd phenol grooter was dan bij de andere onderzochte alcoholen.

Het is dan ook waarschijnlijk, dat bij de inwerking van alcoholen op het nitramine steeds beide produkten naast elkander worden gevormd.

De omzetting van produkt II met ammoniak verliep niet in de gewenschte richting. De $\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ -groep werd door ammoniak in zijn geheel gesubstitueerd en er ontstond het door VAN ROMBURGH en SCHEPERS ²⁾ en door VAN DUIN ³⁾ reeds eerder beschreven aminotrinitrophenylmethylnitramine.

Dit resultaat was eigenlijk wel te voorzien geweest. De gemakkelijke vervangbaarheid van de oxyalkylgroep in aethers van 2-4-6-trinitroaminophenol en 2-4-6-trinitromethylnitraminophenol is een bekend verschijnsel en wordt o.a. genoemd door VAN DUIN ⁴⁾.

De volgende proeven heb ik genomen.

15 gram glykolchloorhydrine (Kpt. 129° - 131°) en 20

¹⁾ Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1913, 370, 371.
Dissertatie Utrecht 1913, 26, 31, 32.

²⁾ Dissertatie Utrecht 1913, 39.

³⁾ Dissertatie Utrecht 1918, 39.

⁴⁾ Dissertatie Utrecht 1918, 37.
Kolloid Zeitschrift 17, 123 (1915).

gram tetranitrophenylmethylnitramine werden gedurende één uur verhit op een waterbad in een met een koeler voorziene distilleerkolf. In de ontvangkolf distilleerde tusschen 90° en 100° zeer weinig van een lichtgele vloeistof, die zich onder water verzamelde. De hoeveelheid was te gering om verder te onderzoeken, maar waarschijnlijk bevatte zij het β -chlooraethylnitriet, Kpt. 95° - 96° . Er ontweek echter een groote hoeveelheid nitreuze dampen, die aan het water in de ontvangkolf een zeer sterke nitrietreactie mededeelden.

In de distilleerkolf bleef een donkergele vloeistof achter, die na 12 uur staan een gele kristal massa had afgescheiden. De inhoud van de kolf was op 't eerste gezicht geheel vast geworden. Door te schudden met zeer weinig water ontstond een kristalbrij, die gemakkelijk kon worden afgezogen. Het residu werd opgelost in kokenden alcohol, waaruit zich na afkoeling lichtgele plaatvormige kristalletjes afzetten, die na herhaalde malen omkristalliseeren uit hetzelfde oplosmiddel een bijna wit kristallijn produkt gaven. De opbrengst bedroeg 1,1 gram.

Smpt. 128° - 130° .

De quantitative chloorbepaling volgens VOLHARD gaf de volgende uitkomsten:

I 0,2711 gr. stof gaven 0,1023 gr. AgCl

II 0,1800 gr. stof gaven 0,0691 gr. AgCl

Gevonden: I Cl = 9,33 %

II Cl = 9,50 %

Berekend voor $C_9H_8O_9N_5Cl$

Cl = 9,71 %

Het grootste gedeelte van het reactieprodukt is echter opgelost gebleven in de alcoholische moederloog. Op een uitdampschaltje wordt de alcohol verdampt, waarna een gele stof achterblijft, die in kokend water, in kokend benzol en met donkerroode kleur in koude verdunde kaliloog oplost. Uit deze kaliloogoplossing kan de verbinding door aanzuren weer worden neergeslagen.

Gezuiverd, door omkristallisatie uit kokend benzol, smelt het produkt bij 181° - 182° , onder ontleding.

De stof heeft alle eigenschappen van trinitromethylnitraminophenol en smelt, gemengd met een weinig van dit phenol, verkregen door koken van tetranitrophenylmethyl-nitramine met water ¹⁾, eveneens bij 181° - 182° , onder ontleding.

De groote oplosbaarheid van trinitromethylnitraminophenol in alcohol maakt het ook mogelijk, dit phenol van het eerstgenoemde bij de reactie tusschen tetranitrophenylmethylnitramine en glykolechloorhydrine gevormde produkt te scheiden, door uittrekken met weinig kouden alcohol.

Eenmaal heb ik getracht, om na de reactie van het nitramine met glykolchloorhydrine, een gedeelte van de overmaat van het laatste produkt en eventueel gevormde vloeibare reactieprodukten af te distilleeren. Bij ongeveer 115° echter explodeerde de inhoud van de distilleerkolf met luiden knal, waardoor het geheele distilleerapparaat werd vernield.

Het aminotrinitrophenylmethylnitramine, dat uit het bij 128° - 130° smeltende produkt door inwerking van ammoniakoplossing ontstaat, verkreeg ik door koken van een alcoholische ammoniakoplossing met de genoemde

¹⁾ VAN ROMBURGH, Rec. Trav. Chim. 8, 276 (1889).

verbinding. Na enkele minuten koken ontstaat in de donkerroode vloeistof een geel neerslag, dat, na afzuigen en wasschen met alcohol, wordt omgekristalliseerd uit een alcohol-acetonmengsel.

Smpt. 186° .

Gemengd met een weinig aminotrinitrophenylmethylnitramine, uit tetranitrophenylmethylnitramine en ammonia bereid, vond ik eveneens het smeltpunt 186° .

Uit bovenstaande proeven volgt, dat bij de reactie tusschen tetranitrophenylmethylnitramine en glykolchloorhydrine, behalve het trinitromethylnitraminophenol, ook ontstaat het overeenkomstige 2-4-6-trinitro-3-methylnitramino- β -chloorphenetol.

HOOFDSTUK III.

De inwerking van monooxaethylamine op 2-3-4-trinitrodimethylaniline.

Evenals het tetranitrophenylmethylnitramine, bezit het 2-3-4-trinitrodimethylaniline een bewegelijke nitrogroep op de plaats 3. Het was dus te voorzien, dat deze laatste stof eveneens met monooxaethylamine een reactie zou aangaan, waarbij de 3-nitrogroep door de oxaethylamine-rest zou worden vervangen.

Tevens was de mogelijkheid niet uitgesloten, dat ook de dimethylaminogroep met het oxaethylamine zou reageeren. Temeer daar door VAN ROMBURGH en MEJ. WENSINK ¹⁾ bij het 2-3-4-trinitrodimethylaniline de vervangbaarheid van de $N(CH_3)_2$ -groep door de NH_2 - en methylaminorest reeds is gevonden.

Ik trachtte dus eerst de bewegelijke nitrogroep te vervangen, waarvoor ik de volgende proeven heb genomen.

2,2 gram 2-3-4-trinitrodimethylaniline bracht ik in een oplossing van 1,2 gram monooxaethylamine in 15 cc. alcohol. Met het oog op het bij de reactie eventueel gevormde salpeterigzuur, heb ik ook hier weer tweemaal

¹⁾ Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1915, 966.

de theoretisch berekende hoeveelheid van den amino-alcohol genomen.

Het reactiemengsel wordt langzaam opgewarmd, waardoor een bij ongeveer 50° beginnende ontwikkeling van gasbelletjes aan de oppervlakte van het trinitroprodukt duidelijk is waar te nemen.

Na vijftien minuten koken in een rondbodem met terugvloeikoeler, is de nitroverbinding volkomen opgelost en is een oranjerode, vloeistof ontstaan. De alcohol wordt nu voor het grootste gedeelte afgedistilleerd. Uit de overblijvende oplossing zet zich na afkoeling een geel kristallijn neerslag af. Het neerslag wordt afgezogen en met verdund azijnzuur nagewasschen, ter verwijdering van het oxaethylamine.

In het filtraat kan gemakkelijk het bij de reactie vrijgekomen salpeterigzuur worden aangetoond. Hiertoe wordt een weinig van het filtraat met gedistilleerd water verdund, met joodkaliumoplossing en stijfswater behandeld en daarna aangezuurd.

Het onzuivere gele neerslag heeft een smelttraject van 96° tot 110° . Herhaalde malen omkristalliseeren uit alcohol levert geen konstant smeltpunt op.

Daarom trachtte ik door gefractioneerde kristallisatie uit verschillende oplosmiddelen, een scheiding in verschillende stoffen te bewerkstelligen. Echter zonder resultaat.

Extractie met behulp van zeer uiteenlopende solventia had evenmin succes. Steeds werden produkten verkregen met smelttrajecten tusschen 96° en 110° .

Het veranderen van de gewichtsverhouding der reagierende stoffen maakte het vraagstuk nog ingewikkelder. Nu eens ontstond een produkt smeltend van 96° tot 108° , dan weer van 100° — 112° enz.

Ook het varieeren van den duur van de reactie leidde niet tot een resultaat.

Tenslotte gaf de reactie bij kamertemperatuur een betere uitkomst, alhoewel ik een scherp smeltende verbinding niet heb kunnen verkrijgen.

Als volgt werd gewerkt:

2 gram 2-3-4-trinitrodimeethylaniline worden opgelost in een mengsel van 50 cc. alcohol en een gelijke hoeveelheid aceton en hieraan toegevoegd 0,9 gram monooxaethylamine. Na vier en twintig uur staan bij kamertemperatuur vertoont de vloeistof, na aanzuren met azijnzuur en toevoegen van joodkalium-stijfsel, een duidelijke reactie op salpeterig-zuur.

Het grootste deel van den alcohol en het aceton wordt nu afgedistilleerd en het reactieproduct met water neergeslagen. Het produkt wordt afgezogen en gewasschen met verdund azijnzuur en daarna omgekristalliseerd uit verdunden alcohol of verdund azijnzuur.

Na vijf maal omkristalliseeren smelt de stof van 99° tot 102° . Meerdere malen omkristalliseeren bracht geen verandering in het smelttraject.

Uit verdund azijnzuur ontstaan fraaie gele naalden met groenen weerschijn.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

0,1980 gr. stof gaven 34,95 cc. N_2 bij $11^{\circ} C.$ en 748 mM.

Gevonden: $N = 20,66\%$

Berekend voor $C_{10}H_{14}O_5N_4$

$N = 20,74\%$

Door de stof met verdunde kaliloog te verwarmen, kon ik den typischen reuk van dimeethylamine waarnemen.

Om in het 2-3-4-trinitrodimethylaniline, behalve de bewegelijke nitrogroep, ook de dimethylaminogroep te vervangen door de oxaethylaminerest, heb ik de nitroverbinding verwarmd met een overmaat watervrij oxaethylamine.

Ik werkte als volgt:

1,4 gram fijngespoederd 2-3-4-trinitrodimethylaniline bracht ik in 2 gram monooxaethylamine. Het reageerbuisje, waarin de reactie moest plaats vinden, verbond ik door middel van een kurk en glazen buisje met een bekerglaasje, waarin verdund zoutzuur was gebracht.

Bij kamertemperatuur blijft de vloeistof kleurloos. Wordt het reactiemengsel echter in een waterbad op 100° verhit, dan gaat de nitroverbinding in oplossing en een donkerroode vloeistof ontstaat. Nadat al het trinitrodimethylaniline is opgelost, wordt nog vijftien minuten in het waterbad verhit.

Het bij de reactie gevormde dimethylamine, waarvan ik de vorming bij een voorproefje door het optreden van den eigenaardigen reuk reeds vermoedde, wordt opgenomen in het bekerglaasje met zoutzuur. Hieruit met kaliloog vrijgemaakt en gekookt met een alcoholische oplossing van pikrylchloride, ontstond het bij 136° — 137° smeltende dimethylpikramide.

Het roode stroperige reactieprodukt wordt na afkoeling met water verdund en zoolang geschud, tot de oorspronkelijk olieachtige laag vast is geworden. Daarna wordt het vaste produkt fijngevreven en afgezogen, met verdund azijnzuur gewasschen en tenslotte tweemaal omgekristalliseerd uit verdunnen alcohol.

Smpt. 139° — 140° .

Na nog éénmaal omkristalliseeren uit aethylacetaat,

waarin de stof bij kookhitte goed oplost, verkreeg ik een gele kristallijne stof. Opbrengst 1.2 gram.

Smpt. 140° — 141° .

Volgt uit de vorming van dimethylamine, dat de $N(CH_3)_2$ -groep in reactie is getreden, de positieve salpeterigzuurreactie van de moederloog levert het bewijs, dat de bewegelijke nitrogroep moet zijn vervangen en dus hoogstwaarschijnlijk het 2-4-dinitrodioxaethylmeta-phenyleendiamine is ontstaan.

De analyse gaf de volgende resultaten:

I	0,2150 gr. stof	gaven	34,72 cc. N_2	bij 10° C. en	761,2 mM.
II	0,2109 " "	"	35,1 cc. N_2	" 10° C. "	755 mM.
III	0,2456 " "	"	0,3768 gr. CO_2	en 0,1149 gr. H_2O .	
IV	0,2873 " "	"	0,4399 gr. CO_2	" 0,1370 " H_2O .	

Gevonden:	C	H	N
I	—	—	19,32%
II	—	—	19,75%
III	41,84%	5,20%	—
IV	41,76%	5,29%	—

Berekend voor

$C_{10}H_{14}O_6N_4$	41,96%	4,89%	19,58%
----------------------	--------	-------	--------

Uit bovenstaande gegevens kan echter niet zonder meer worden afgeleid of het monooxaethylamine als alcohol, dan wel als amine heeft gereageerd.

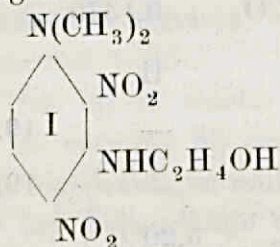
Aangezien echter kokende aethylalcohol ¹⁾ kan worden gebruikt om het 2-3-4-trinitrodimethylaniline om te kristalliseeren, is het zeer onwaarschijnlijk, dat de OH-groep van den aminoalcohol wel substitueerend zou werken.

¹⁾ Zie hiervoor ook pag. 17.

Wanneer echter toch bij de reactie een aether is ontstaan, moet het gevormde produkt één of twee alifatisch gebonden primaire amineresten bezitten. In dit geval moet de stof de reacties der primaire aminen vertoonen, want het is niet te verwachten, dat de benzolkern op de verwijderde NH_2 -groep een belemmerenden invloed zal uitoefenen.

Ik ben echter tot het resultaat gekomen, dat noch salpeterigzuur, noch pikrylchloride met de verbinding een reactie kunnen aangaan. Evenmin heb ik een positieve isonitrilreactie kunnen waarnemen ¹⁾.

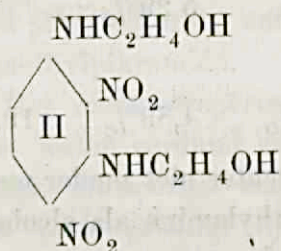
Ik meen hieruit wel te mogen besluiten, dat inwerking van monooxaethylamine op 2-3-4-trinitrodimeethylaniline hoogstwaarschijnlijk leidt tot de beide volgende verbindingen:



2-4-dinitro-3-oxaethylamino-dimeethylaniline.

Smpt. $98^\circ\text{--}101^\circ$.

en



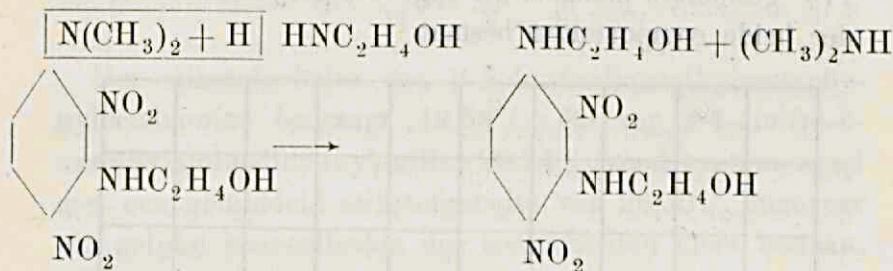
2-4-dinitro-dioxaethylmetaphenyleendiamine.

Smpt. $140^\circ\text{--}141^\circ$.

Het 1^e produkt ontstaat bij lage temperatuur in verdund alcoholische oplossing, het 2^e produkt wordt gevormd bij 100° door inwerking van watervrij monooxaethylamine op trinitrodimeethylaniline.

¹⁾ Het monooxaethylamine zelf geeft deze reactie zeer duidelijk.

Het is nu waarschijnlijk, dat bij de inwerking van een verdunde alcoholische oplossing van monooxaethylamine op 2-3-4-trinitrodimethylaniline bij kooktemperatuur, zooals in het begin van dit hoofdstuk werd beschreven, een mengsel van de beide stoffen is ontstaan, zoodat bij verdere inwerking van den aminoalcohol, als eindprodukt het 2-4-dinitrodioxaethylmetaphenyleendiamine moet worden gevormd volgens:



Dat dit waar is leert ons de volgende proef.

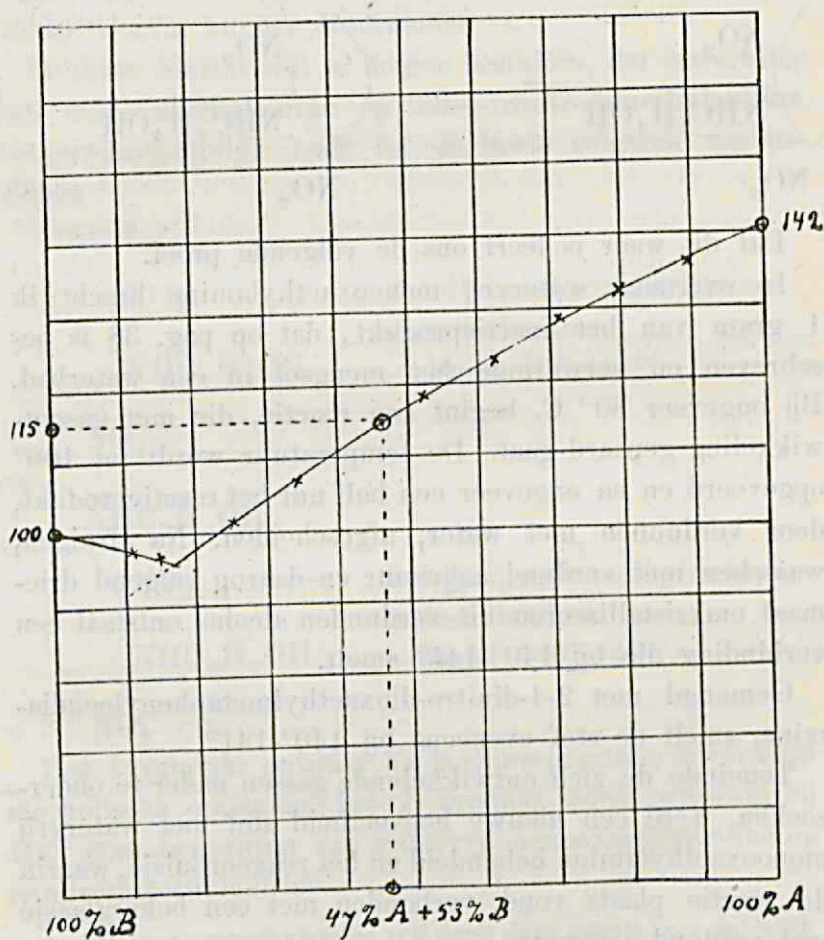
In overmaat watervrij monooxaethylamine bracht ik 1 gram van het reactieprodukt, dat op pag. 38 is beschreven en verwarmde het mengsel in een waterbad. Bij ongeveer 80° C. begint een reactie, die met gasontwikkeling gepaard gaat. De temperatuur wordt tot 100° opgevoerd en na ongeveer een half uur het reactieprodukt, door verdunnen met water, afgescheiden. Na afzuigen, wasschen met verdund azijnzuur en daarop volgend drie-maal omkristalliseeren uit verdunden alcohol ontstaat een verbinding die bij 140°-141° smelt.

Gemengd met 2-4-dinitro-dioxaethylmetaphenyleendiamine, smelt de stof eveneens bij 140°-141°.

Teneinde de zich ontwikkelende gassen nader te onderzoeken, werd een nieuwe hoeveelheid stof met watervrij monooxaethylamine behandeld en het reageerbuisje, waarin de reactie plaats vond, verbonden met een bekerglasje met verdund zoutzuur.

Deze zoutzure oplossing liet na indampen een kristal-
massa achter, die alle eigenschappen vertoonde van zout-
zuurdimethylamine en waaruit ik weer het dimethylpi-
kramide met smeltpunt 136° - 137° kon bereiden.

Uit de volgende smeltlijn voor mengsels van 2-4-dini-
tro-3-oxaethylaminodimethylaniline (B) en 2-4-dinitro-
dioxaethylmetaphenyleendiamine (A) volgt, dat een bij
 115° gesmolten mengsel uit ongeveer gelijke hoeveelheden
der beide componenten bestaat.



De stikstofbepaling van het bij een der proeven verkregen mengsel, dat smolt van 96° — 115° , gaf dan ook een stikstofgehalte, dat tusschen dat der beide zuivere reactieprodukten inlag:

- I 0,1800 gram stof gaven 30,85 cc. N_2 bij $10^{\circ} C$ en 752 mM.
 II 0,1602 " " " 27,2 cc. N_2 " $10^{\circ} C$ " 752,5 mM.

Gevonden: I $N = 20,25\%$

II $N = 20,35\%$.

Het stikstofgehalte van 2-4-dinitrodioxaethylmetaphenyleendiamine bedraagt $19,58\%$, dat van 2-4-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline $20,74\%$, zoodat een mengsel met een gemiddeld stikstofgehalte van $20,30\%$ ongeveer uit gelijke hoeveelheden der componenten moet bestaan.

Bij de inwerking van een kokende alcoholische monooxaethylamineoplossing op 2-3-4-trinitrodimethylaniline ontstaat dus een mengsel van 2-4-dinitrodioxaethylmetaphenyleendiamine en 2-4-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline.

De inwerking van monooxaethylamine op 3-4-6-trinitrodimethylaniline.

3-4-6-trinitrodimethylaniline bezit evenals het 2-3-4-isomeer een bewegelijke nitrogroep op de plaats 3.

Wordt 3-4-6-trinitrodimethylaniline dan ook gedurende acht uur gekookt met een alcoholische oplossing van monooxaethylamine, dan wordt de bewegelijke nitrogroep door de oxaethylaminerest vervangen.

In een rondbodern met terugvloeiakoeler worden 4,5 gram fijngespoederd 3-4-6-trinitrodimehtylaniline met een oplossing van 2,5 gram monooxaethylamine in 60 cc. alcohol gedurende acht uur gekookt, nadat eerst zooveel aceton aan het kokende reactiemengsel is toegevoegd, dat het nitroprodukt juist is opgelost. De oorspronkelijk oranje-roode vloeistof heeft aan het einde van de reactie een donkerroode kleur aangenomen.

Na langzame afkoeling is de kolf geheel gevuld met kristallen, die worden afgezogen en gewasschen met een mengsel van alcohol en aceton (4 : 1) en bij kamertemperatuur worden gedroogd. De moederloog geeft na aanzuren en behandelen met joodkalium-stijfselwater een positieve nitrietreactie. Na tweemaal omkristalliseeren uit kokenden alcohol, waaraan juist genoeg aceton is toegevoegd om alles op te lossen, verkrijgt men de verbinding in fraaie, zijdeachtige, oranjegele naaldjes. De opbrengst bedraagt 3,5 gram.

Smpt. 204°-205°.

De stof is in geringe mate lichtgevoelig. Langen tijd aan den invloed van het zonlicht blootgesteld, begint de verbinding een donkerder roode kleur te verkrijgen. Het produkt is goed oplosbaar in aceton, tamelijk oplosbaar in alcohol en zeer weinig in benzol en water. Onoplosbaar in aether.

De analyse gaf het volgende resultaat:

I	0,1479 gr. stof	gaven 26,6 cc. N ₂	bij 14° en 752 mM.
II	0,2150 " "	" 38,7 cc. N ₂	" 14,5° " 752 mM.
III	0,1879 " "	" 0,3073 gr. CO ₂	en 0,0922 gr. H ₂ O
IV	0,1964 " "	" 0,3200 gr. CO ₂	" 0,0970 gr. H ₂ O

Gevonden:	C	H	N
I	—	—	20,90%
II	—	—	20,87%
III	44,60%	5,45%	—
IV	44,44%	5,49%	—

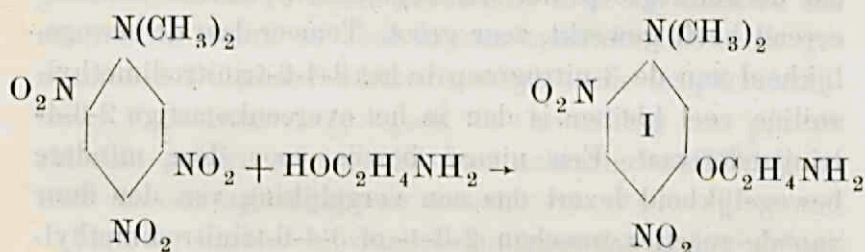
Berekend voor:

$C_{10}H_{14}O_5N_4$	44,44%	5,19%	20,74%
----------------------	--------	-------	--------

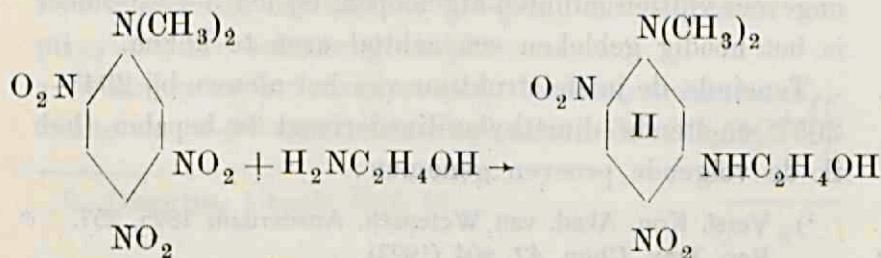
Evenals bij de inwerking van monooxaethylamine op 2-3-4-trinitrodimeethylaniline kan de richting, waarin hier de reactie verloopt, tweeledig zijn, wanneer wij tenminste voorloopig afzien van een substitutie van de dimeethylaminogroep door de oxaethylaminerest.

Wij staan dan weer voor twee mogelijkheden:

1°. het monooxaethylamine heeft als alcohol gereageerd:



2°. het monooxaethylamine heeft als amine op het 3-4-6-trinitrodimeethylaniline ingewerkt:



In het eerste geval zou een aether ontstaan zijn, in het tweede geval een gesubstitueerd primair alifatisch amine.

Nu is de bewegelijkheid van de nitrogroep op de plaats 3 in polynitrodimethylanilinen ten opzichte van alcoholen, zeer gering. Wel is de bewegelijkheid dier nitrogroepen ten opzichte van ammoniak en aminen waargenomen.

VAN ROMBURGH ¹⁾ verkreeg bijvoorbeeld door inwerking van ammoniak en aminen op 3-4-dinitrodimethyl- en 3-4-dinitrodiaethylaniline de overeenkomstige aminoverbindingen. Eveneens kon hij de structuur van 3-4-6-trinitrodimethyl- en diaethylaniline vaststellen, door de inwerking van diaethyl- en dimethylamine.

Volgens een mondelinge mededeeling van Prof. VAN ROMBURGH kan ook het 4-6-dinitro-3-aminodimethylaniline worden bereid door 3-4-6-trinitrodimethylaniline met ammoniak te behandelen.

Bezien wij deze resultaten, dan is de waarschijnlijkheid, dat de aminogroep van het monooxaethylamine substituierend heeft gewerkt, zeer groot. Temeer daar de bewegelijkheid van de 3-nitrogroep in het 3-4-6-trinitrodimethylaniline veel kleiner is dan in het overeenkomstige 2-3-4-trinitroderivaat. Een nieuw bewijs voor deze mindere bewegelijkheid levert ons een vergelijking van den duur van de reacties tusschen 2-3-4- of 3-4-6-trinitrodimethylaniline en monooxaethylamine.

Is bij het 2-3-4-trinitrodimethylaniline de reactie in ongeveer vijftien minuten afgelopen, bij het 3-4-6-isomeer is het noodig gebleken een achttal uren te koken.

Teneinde de juiste structuur van het nieuwe bij 204°—205° smeltende dimethylanilinederivaat te bepalen, heb ik de volgende proeven genomen:

¹⁾ Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1895, 257.
Rec. Trav. Chim. 42, 804 (1923).

1^e. de stof werd behandeld met salpeterigzuur. Hierbij was een gasontwikkeling niet waar te nemen. Ontwikkeling van stikstof had waarschijnlijk moeten optreden, indien de nieuwe groep op de plaats 3 de structuur $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ had;

2^e. de inwerking van pikrylchloride werd nagegaan, om te zien of het in de $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ -groep aan stikstof gebonden waterstofatoom door de pikrinezuurrest kon worden gesubstitueerd. Aequimoleculaire hoeveelheden van de stof en pikrylchloride werden gedurende zes uur in alcoholische oplossing gekookt. Een reactie had niet plaats en het uitgangsprодукt werd teruggewonnen. Ook toevoegen van pyridine, als zoutzuurbindend middel, leidde niet tot een resultaat. Het gelukte zelfs niet door vier en twintig uur koken in een milieu van toluol een geringe inwerking te verkrijgen.

Dit resultaat is geheel in overeenstemming met hetgeen VAN DUIN ¹⁾ heeft gevonden, toen hij trachtte een reactie tot stand te doen komen tusschen het reeds genoemde 4-6-dinitro-3-aminodimethylaniline en pikrylchloride. VAN DUIN zegt: „ook de inwerking van pikrylchloride gelukte niet, zelfs door achturige verhitting op 140° in een oplossing van toluol.”

Van de amino- en oxaethylaminogroep in het 4-6-dinitro-3-aminodimethylaniline en de door mij verkregen verbinding, is de basiciteit klaarblijkelijk zoodanig verzwakt door de omringende groepen, dat de reactie met pikrylchloride achterwege blijft.

Wanneer in het reactieprодукt tusschen monooxaethylamine en 3-4-6-trinitrodimehtylaniline de $\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ -

¹⁾ Dissertatie Utrecht 1918, 57.

groep aanwezig was, zou pikrylchloride zeker hebben ingewerkt.

De bovenstaande resultaten tot richtsnoer nemend, kom ik tot het besluit, dat bij de reactie tusschen 3-4-6-trinitrodimethylaniline en monooxaethylamine zeer waarschijnlijk de bewegelijke nitrogroep op de plaats 3 wordt vervangen door de $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ -rest en het 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline ontstaat. De op pag. 47 gegeven structuurformule II lijkt mij dus de juiste.

Pogingen om door oxydatie der $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ -groep, tot het overeenkomstige aldehyde of zuur, een direct bewijs te geven voor de structuur der verbinding, mislukten allen, evenals bij het 2-4-6-trinitro-3-oxaethylaminophenylmethylnitramine.

Aziijnzure ester van 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline.

De aanwezigheid van een OH-groep in het 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline maakt het mogelijk deze verbinding met aziijnzuur te veresteren. De reactie gelukt door te acetyleren met aziijnzuuranhydride in tegenwoordigheid van watervrij natriumacetaat.

Ik werkte als volgt:

In een rondbodem, voorzien van een vertikalen luchtkoeler, wordt een mengsel van 2 gram 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline, 10 gram aziijnzuuranhydride en 2 gram watervrij natriumacetaat, gedurende zes uur gekookt. De luchtkoeler is aan het vrije uiteinde met een chloorcalciumbuisje gesloten.

De na afkoeling geheel vast geworden kolfinhoud wordt nu zoolang met water geschud en zacht verwarmd, tot het niet verbruikte aziijnzuuranhydride, dat zich dadelijk

als een olieachtige laag afscheidt, als azijnzuur geheel in oplossing is gegaan. Een geel vlokkelig neerslag is nu ontstaan, dat na afzuigen en wasschen met alcohol bij kamertemperatuur wordt gedroogd. Het produkt wordt omgekristalliseerd uit zoo weinig mogelijk kokend benzol, totdat het smeltpunt niet meer verandert.

Op deze wijze verkrijgt men de verbinding in glanzend goudgele naaldjes. Opbrengst 1,8 gram.

Smpt. $101,5^{\circ}$ — $102,5^{\circ}$.

Ook alcohol leent zich goed voor omkristalliseeren.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

- I 0,1773 gr. stof gaven 27,1 cc. N_2 bij 10° C. en 749,5 mM.
 II 0,1941 " " " 29,95 cc. N_2 " 10° C. " 749,5 mM.

Gevonden:

$$I \quad N = 18,04\%$$

$$II \quad N = 18,18\%$$

Berekend voor $C_{12}H_{16}O_6N_4$

$$N = 17,93\%.$$

Hieruit volgt dat één waterstofatoom door de acetylrest is vervangen.

De reactie tusschen 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline en phenylisocyanaat.

Het gelukken van deze reactie kan echter evenmin een bewijs zijn voor de aanwezigheid van een OH-groep in 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline, als het ontstaan van het hiervoor beschreven acetyl derivaat dit is.

Het is namelijk een bekend verschijnsel, dat het phenylisocyanaat zoowel met alcoholen als met aminen gemakkelijk additieverbindingen kan vormen. Als reagens

op alcoholen en aminen wordt het dan ook veelvuldig gebruikt.

Een groot bezwaar is hierbij, dat het phenylisocyanaat door water, onder ontwikkeling van kooldioxyde, zeer gemakkelijk in het bij 235° smeltende symmetrisch diphenylureum wordt omgezet. De aanwezigheid van water of waterdamp moet dus zorgvuldig vermeden worden. ¹⁾

Het reactieprodukt tusschen 4-6-dinitro-3-oxaethylamino-dimethylaniline en phenylisocyanaat bereidde ik als volgt:

In een droog reageerbuisje wordt 0,5 gram van het fijngespoederde nitroprodukt gebracht en hierbij zooveel van een aetherische phenylisocyanaatoplossing geheveld, dat 0,5 gram phenylisocyanaat aanwezig is. De met een chloorcalciumbuisje afgesloten reageerbuis wordt daarna voorzichtig in een waterbad verwarmd, totdat alle aether verdampt is.

Daarna wordt het water aan het koken gebracht en het reactiemengsel gedurende acht uur verhit.

Een harde kristal massa is ontstaan. De overmaat phenylisocyanaat kan worden verwijderd, door het produkt enkele malen in het reageerbuisje met absoluten aether te overgieten en de bovenstaande vloeistof te verwijderen.

Het ruwe reactieprodukt wordt daarna op een filter gebracht, nog eens met aether nagewasschen en gedroogd.

Smpt. 161° — 162° .

¹⁾ Op eenvoudige manier kan men dit bezwaar ondervangen, door een afgewogen hoeveelheid phenylisocyanaat met een bekenden hoeveelheid aether te vermengen, de oplossing in een geïnduceerd buisje te brengen en hieruit in een vacuumexsiccator de gewenschte hoeveelheid over te hevelen, door aansluiting aan de waterstraalluchtpomp. Een methode, die eveneens bij het werken met zinkaethyl wordt toegepast.

Na nog éénmaal omkristalliseeren uit zeer weinig kokenden alcohol, waaraan een weinig aceton wordt toegevoegd om alles op te lossen, verkrijgt men de verbinding in fraaie, gele kristallen. Opbrengst 0,5 gram. Smpt. 162° .

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:
0,1320 gr. stof gaven 20,8 cc. N_2 bij 12° C. en 747 mM.

Gevonden: $N = 18,34\%$.

Berekend voor $C_{17}H_{19}O_6N_5$

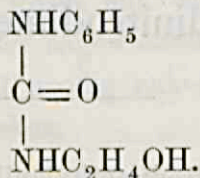
$N = 18,0\%$.

Bij kamertemperatuur heeft de additie van phenylisocyanaat slechts zeer langzaam plaats. Na een week kon ik een noemenswaardige omzetting nog niet constateeren.

Ik vergeleek hiermede de inwerking van monooxaethylamine op phenylisocyanaat. Het oxaethylamine reageert veel sneller met phenylisocyanaat. Om dit aan te toonen bracht ik een weinig aminoalcohol bij de aetherische isocyanaatoplossing, zoodat aequivalente hoeveelheden aanwezig waren en vermengde de beide vloeistoffen door heftig schudden. Dadelijk scheidde zich een wit kristallijn neerslag af, dat ik uit weinig kokend water kon omkristalliseeren.

Smpt. 122° — 123° .

De verbinding is het door KNORR en RÖSSKE ¹⁾ op analoge manier reeds bereide aethanolphenylureum:



¹⁾ B. B. 36, 1280 (1903).

Ten duidelijkste blijkt hieruit de snelheid waarmede de primaire aminogroep een reactie aangaat met phenylisocyanaat en lijkt mij dus het langzame verloop der additie tusschen phenylisocyanaat en het door mij beschreven inwerkingsprodukt van 3-4-6-trinitrodimethylaniline en monooxaethylamine, weer een steun voor de opvatting, dat dit produkt een OH-groep moet bezitten.

Tenslotte heb ik getracht om in het 3-4-6-trinitrodimethylaniline, evenals in het 2-3-4-isomeer, de dimethylaminogroep te doen reageeren met den aminoalcohol.

Alcoholische monooxaethylamineoplossingen met zeer verschillende concentratie gaven alleen het 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline. Evenmin leverde een langdurige verhitting in watervrij monooxaethylamine op 140° resultaat op. Alleen de bewegelijke nitrogroep werd gesubstitueerd. Hetzelfde is gevonden bij de inwerking van andere aminen op 3-4-6-trinitrodimethylaniline. De positie van de twee nitrogroepen in, door monooxaethylamine gesubstitueerde, trinitrodimethylanilinen blijkt dus ook hier van invloed te zijn op de vervangbaarheid van de dimethylaminogroep.

De inwerking van monooxaethylamine op 3-4-dinitrodimethylaniline.

Ook het 3-4-dinitrodimethylaniline bezit op de plaats 3 een bewegelijke nitrogroep, die door ammoniak of aminen

wordt aangetast. ¹⁾ De bewegelijkheid van die nitrogroep is echter weer geringer, dan in het 3-4-6-trinitrodimethylaniline.

Tegenover alcoholen is de stof weer zeer stabiel, getuige ook hier het feit, dat de verbinding zonder verandering uit aethylalcohol kan worden omgekristalliseerd.

Voor de inwerking van ammoniak of vluchtige aminen is het vaak noodig om de reactie bij hooge temperatuur, in toegesmolten buizen, te doen plaats vinden.

Toch heb ik eerst getracht de reactie met monooxaethylamine in kokende alcoholische oplossing te bewerkstelligen, door de stoffen in een kolf met terugvloeiakoeler gedurende korten of langeren tijd te verhitten. Steeds kreeg ik het uitgangsprодукт, 3-4-dinitrodimethylaniline, onveranderd terug.

De reactie heeft echter wel plaats wanneer de nitroverbinding met watervrij monooxaethylamine op 140°—150° wordt verhit. Het hooge kookpunt van den aminoalcohol maakt het gebruik van toegesmolten buizen overbodig.

Ik werkte als volgt:

Een mengsel van 2 gram watervrij oxaethylamine en 2 gram 3-4-dinitrodimethylaniline wordt in een oliebadje tot ongeveer 150° verhit.

Onder opschuimen ontstaat een donkerroode vloeistof, die, nadat de reactie is opgehouden, nog een uur wordt verhit in een kokend waterbad.

Het reactieprодукт wordt met water neergeslagen, afgefiltreerd en met water nagewasschen. Om de verbinding te zuiveren bleek het noodig enkele malen met alcohol en bloedkool op te koken.

¹⁾ VAN ROMBURGH. Rec. Trav. Chim. 42, 804 (1923).

Na vijfmaal omkristalliseeren uit kokenden alcohol, verkrijgt men een in roode plaatjes gekristalliseerd produkt. Opbrengst 1,2 gram.

Smpt. 156° - 158° .

De stof is goed oplosbaar in kokenden alcohol en azijnzuur, onoplosbaar in kouden aether en benzol.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

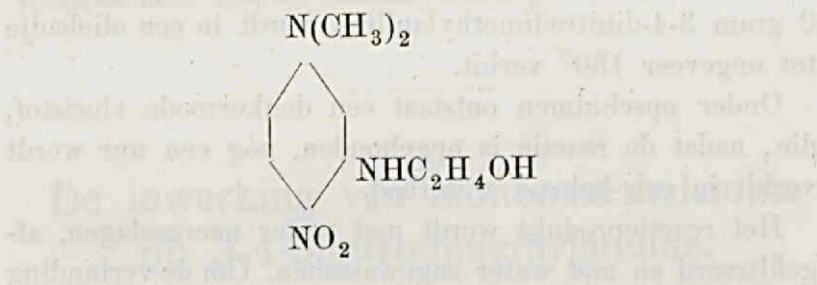
0,2528 gr. stof gaven 40,65 cc. N_2 bij 17° C. en 767,5 mM.

Gevonden: $N = 18,82\%$

Berekend voor $C_{10}H_{15}O_3N_3$

$N = 18,67\%$

In de moederloog kon na aanzuren en behandelen met joodkalium-stijfseloplossing, de aanwezigheid van salpeterigzuur worden bevestigd. De verbinding geeft met de reagentia op primaire aminen negatieve uitkomsten, zoodat ook hier weer de gevolgtrekking kan worden gemaakt, dat is ontstaan een aminoderivaat van 3-4-dinitrodimethylaniline, het 3-oxaethylamino-4-nitrodimethylaniline.



Merkwaardigerwijs geeft de inwerking van pikrylchloride, die bij het 2-4- en 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline faalt, op het bovengenoemde produkt wel een resultaat, zij het ook niet het verlangde.

Ik kookte een weinig der stof met tweemaal de equivalente hoeveelheid pikrylchloride in alcoholische oplossing gedurende twee uur.

Er ontstond een kristallijne stof met staalblauwen weerschijs. Na afzuigen en wasschen met alcohol smolt de stof van 120° - 140° .

Toen ik trachtte de verbinding om te kristalliseeren uit benzol bleef een geel neerslag over, dat na enkele malen omkristalliseeren uit kokenden alcohol, met het oorspronkelijke 3-oxaethylamino-4-nitrodimeethylaniline identiek bleek te zijn. Een mengproefje had een smeltpunt 156° - $157,5^{\circ}$.

Uit de benzolische moederloog kon ik, na indampen en omkristalliseeren uit een mengsel van alcohol en benzol, het pikrylchloride onveranderd terug krijgen.

Hoogstwaarschijnlijk geeft dus de reactie tusschen pikrylchloride en 3-oxaethylamino-4-nitrodimeethylaniline aanleiding tot de vorming van een molekulaair additieprodukt.

Een reactie waarvan reeds vele voorbeelden bekend zijn ¹⁾.

De verbinding is door mij echter niet verder onderzocht.

¹⁾ Zie o.a. Rec. Trav. Chim. 8, 249 (1889).

HOOFDSTUK IV.

Oxaethylpikramide.

Van het monooxaethylamine was het inwerkingsprodukt op pikrylchloride niet bekend. Het lag daarom voor de hand om de reactie tusschen de beide genoemde stoffen te bestudeeren. Vele primaire en secundaire aminen laten zich namelijk identificeeren door het met pikrylchloride gevormde pikramide.

Men heeft hiertoe slechts volgens VAN ROMBURGH ¹⁾ alcoholische oplossingen van pikrylchloride en amine te vermengen en daarna zoo noodig eenigen tijd te koken. In de meeste gevallen scheidt zich na afkoeling het pikramide kristallijn af. Na omkristallisatie uit alcohol of ijsazijn kan men de dikwijls fraaie kristallen door hun smeltpunt van elkaar onderscheiden.

Wordt monooxaethylamine volgens deze methode behandeld met pikrylchloride, dan ontstaat eveneens het overeenkomstige pikramide.

Ik werkte daarbij als volgt:

2 gram pikrylchloride worden in een rondbodern met vertikalen koeler gedurende vijftien minuten gekookt

¹⁾ Rec. Trav. Chim. 4, 189 (1885).

met 25 cc. eener alcoholische monooxaethylamineoplossing, die tweemaal de theoretisch berekende hoeveelheid aminoalcohol bevat. De helft van het monooxaethylamine kan dan de bij de reactie vrijkomende chloorwaterstof binden.

Een roodgekleurde oplossing ontstaat. Om uit deze oplossing het reactieprodukt af te scheiden, wordt het grootste deel van den alcohol afgedistilleerd en daarna de rest met water verdund. Uit de oorspronkelijke oplossing kristalliseert de verbinding niet uit, ook niet na langen tijd staan.

Een enkele maal ontstaat na het verdunnen met water een olieachtig produkt, dat meestal na eenige dagen staan vast is geworden en dan verder kan worden verwerkt. Meestal echter ontstaat dadelijk een vast kristallijn neerslag, dat kan worden afgezogen. In de moederloog kan chloor met behulp van zilvernitraat worden aangetoond. Het neerslag wordt gewasschen met verdunden alcohol en uit ditzelfde vloeistofmengsel omgekristalliseerd. Hierbij dient er voor gezorgd te worden, dat de temperatuur van de oplossing niet hooger dan ongeveer 70° — 80° is, daar anders de kans bestaat, dat het produkt zich olieachtig afscheidt. Na nog driemaal omkristalliseeren verkrijgt men het pikramide als een in gele naaldjes gekristalliseerde verbinding. Opbrengst 1,8 gram.

Smpt. 109° — 110° .

Dit pikramide is zeer goed oplosbaar in alcohol. Door langzaam laten verdampen van een waterig alcoholische oplossing bij kamertemperatuur, kunnen fraaie zeer lange naalden worden verkregen. In benzol lost de verbinding goed op.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

- I 0,1468 gr. stof gaven 26,6 cc. N_2 bij $14^\circ C.$ en 748 mM.
 II 0,1903 gr. „ „ 34,15 cc. N_2 „ $15^\circ C.$ „ 748 mM.

Gevonden: I $N = 20,94\%$

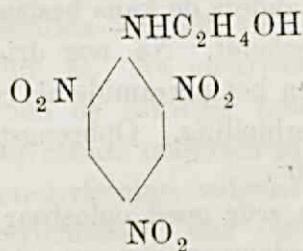
II $N = 20,65\%$

Berekend voor: $C_8H_8O_7N_4$.

$N = 20,59\%$.

Evenals bij enkele van de in de vorige bladzijden beschreven verbindingen heb ik getracht, door oxydatie van de NHC_2H_4OH -groep, de structuur van het pikramide te bepalen. Ook hier is het mij niet mogen gelukken het corresponderende aldehyde of zuur te verkrijgen, maar wel slaagde met kaliumpermanganaat in zwavelzure oplossing de volkomen oxydatie van de zijketen, waardoor het gewone pikramide met smeltpunt 188° ontstond.

Hierdoor is dus zeker bewezen, dat het monooxaethylamine met de NH_2 -groep op pikrylchloride heeft ingewerkt en dat dus de structuurformule van oxaethylpikramide moet worden voorgesteld door:



De oxydatie kan als volgt worden uitgevoerd:

1 gram fijngepoederd monooxaethylpikramide wordt gesuspenderd in 10 cc. water, waarna men onder afkoelen 10 cc. geconcentreerd zwavelzuur toevoegt. Het mengsel wordt in een distilleerkolfje gebracht en in een kokend

waterbad verwarmd tot een heldergele oplossing is ontstaan. Om het tijdens de reactie gevormde kooldioxyde aan te toonen, wordt het kolfje verbonden met een beker glaasje met kalkwater.

Door middel van een druppeltrechtertje wordt daarna zooveel van een 2-procentige kaliumpermanganaatoplossing toegevoegd, totdat blijvende roodkleuring intreedt. De eerste druppels permanganaat laten de oplossing helder. Op het laatst echter ontstaat een geel neerslag. Gasontwikkeling heeft reeds plaats bij de eerste hoeveelheid permanganaat, die wordt toegevoegd en in het kalkwater ontstaat een troebeling.

Na afloop van de reactie wordt de inhoud van het distilleerkolfje in een gelijk volumen water uitgegoten, het gele reactieprodukt afgezogen en zuurvrij gewassen met water. Na driemaal te zijn omgekristalliseerd uit een mengsel van aceton en alcohol verkrijgt men een fraai, geel kristallijn produkt met blauwachtigen weerschijn.

Smpt. 188°.

Ook azijnzuuranhydride leent zich uitstekend voor omkristallisatie van de stof.

Gemengd met pikramide (Smpt. 188°) smelt het mengsel eveneens bij 188°.

2-4-dinitro-oxaethylaniline.

Evenals pikrylchloride kan 2-4-dinitrobroombenzol gebruikt worden voor het identificeeren van primaire en secundaire aminen. Men heeft ook hiertoe slechts een

alcoholische oplossing van de nitroverbinding en het amine te koken. Na afkoeling of verdunnen met water scheidt het gevormde produkt zich af en kan dan aan het smelt-punt worden herkend. Door VAN ROMBURGH ¹⁾ is deze wijze van identificeeren het eerst beschreven.

Ook het monooxaethylamine kan, zooals hierna zal blijken, met 2-4-dinitrobroombenzol een reactie aangaan, waarbij het bewegelijke broomatoom door de oxaethyl-aminerest wordt vervangen.

1 gram monooxaethylamine (tweemaal de theoretisch berekende hoeveelheid) en 2 gram 2-4-dinitrobroombenzol worden opgelost in 15 cc. alcohol. Het reactiemengsel wordt daarna gedurende één uur gekookt, waardoor de oorspronkelijk lichtgele oplossing een donkerroode kleur aanneemt. Het reactieprodukt, dat zeer goed oplosbaar is in alcohol, kan door verdunnen met water worden neergeslagen, maar is in dit geval steeds olieachtig. In de moederloog kan broom door toevoegen van zilvernitraat-oplossing worden aangetoond.

In gekristalliseerden toestand verkrijgt men de verbinding door met zóóveel water te verdunnen, dat juist geen neerslag ontstaat en vervolgens den alcohol bij kamertemperatuur in een kristalliseerschale te laten verdampen. De kristallen worden daarna afgezogen, met zeer verdunnen alcohol gewassen en gedroogd. De lange gele naalden, die op deze wijze ontstaan worden dan tweemaal uit zoo weinig mogelijk kokend aethylacetaat omgekristalliseerd. Zij smelten scherp bij 89,5°-90°. Opbrengst 1,3 gram.

Uit de moederloog kan nog een weinig van de verbinding worden verkregen.

¹⁾ Rec. Trav. Chim. 4, 189 (1885).

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

0,1972 gram stof gaven 30,9 cc. N_2 bij $11^\circ C.$ en 761 mM.

Gevonden: $N = 18,66\%$

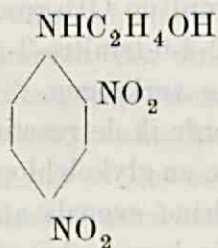
Berekend voor $C_8H_9O_5N_3$ $N = 18,50\%$

Op dezelfde manier als oxaethylpikramide laat de verbinding zich oxydeeren met kaliumpermanganaat.

0,5 gram der verbinding wordt hiertoe opgelost in eenige cc. geconcentreerd zwavelzuur en daarna geoxydeerd bij 100° door toedruppelen van 0,5 *n* kaliumpermanganaat-oplossing tot blijvende roodkleuring. Het bij de oxydatie vrijkomende koolzuur werd met kalkwater aangetoond.

Het gele neerslag wordt daarna afgezogen, met water gewassen en omgekristalliseerd uit alcohol of ijsazijn. Smpt. 175° - 176° .

Met 2-4-dinitraniline (Smpt. 176°) gemengd gaf het produkt geen smeltpuntverlaging. Bij de reactie tusschen 2-4-dinitrobroombenzol en monooxaethylamine is dus ontstaan het 2-4-dinitrooxaethylaniline.



De reactie verloopt op dezelfde manier als bij de andere door VAN ROMBURGH onderzochte primaire en secundaire aminen.

Samenvatting.

De in de literatuur bekende bereidingsmethoden voor monooxaethylamine werden besproken, waarbij bleek, dat voor de bereiding van dezen aminoalcohol een alleszins bevredigende werkwijze niet bestaat.

Naar aanleiding hiervan heb ik een methode uitgewerkt, die in principe overeenkomt met de oude bereidingswijze van WURTZ, volgens welke het monooxaethylamine wordt gemaakt uit glykolchloorhydrine en ammoniak.

De dissociatiekonstante van den aminoalcohol bepaalde ik volgens de methode van KOHLRAUSCH.

Verschillende derivaten van het monooxaethylamine werden vervolgens bereid.

1°. 2-4-6-trinitro-3-oxaethylaminophenylmethylnitramine.

Van deze stof werd de OH-groep vervangen door chloor en zodoende het 2-4-6-trinitro-3- β -chlooraethylaminophenylmethylnitramine verkregen.

Tevens bestudeerde ik de reactie tusschen tetranitrophenylmethylnitramine en glykolchloorhydrine. Hierbij bleek, dat het chloorhydrine evenals andere alcoholen op twee manieren in reactie kan treden. Naast het 2-4-6-trinitro-3-methylnitramino- β -chloorphenetol, ontstaat in hoofdzaak trinitromethylnitraminophenol.

In 2-4-6-trinitro-3-oxaethylaminophenylmethylnitramine en 2-4-6-trinitro-3-methylnitramino- β -chloorphenetol bleek de nieuw ingevoerde atoomgroep gemakkelijk vervangbaar te zijn door de NH_2 -groep.

Tevens kon in de eerste der genoemde verbindingen de methylnitraminogroep eveneens door de NH_2 -groep worden vervangen.

2e. 2-4-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline en 2-4-dinitro-dioxaethylmetaphenyleendiamine.

Bij de bereiding van deze stoffen kwam weer de bewegelijkheid van de dimethylaminogroep in 2-3-4-trinitro-dimethylaniline ten opzichte van andere amineresten voor den dag.

Een streng strukturbewijs werd van deze verbindingen niet gegeven.

3e. 4-6-dinitro-3-oxaethylaminodimethylaniline.

Ook van deze verbinding kon niet met zekerheid de structuur worden bepaald. Wel werden het monoacetyl-derivaat en het additieprodukt met phenylisocyanaat bereid.

4e. 4-nitro-3-oxaethylaminodimethylaniline.

De structuur van deze verbinding kon evenmin op onaanvechtbare wijze worden vastgesteld.

De bereiding van bovenstaande derivaten van dimethylaniline leverde nog eens het bewijs, dat van het tetranitro-phenylmethylnitramine naar het 3-4-dinitrodimethylaniline via de beide trinitroisomeren van dimethylaniline, de bewegelijkheid van de 3-nitrogroep geleidelijk minder wordt.

5e. Van het monooxaethylamine bereidde ik het overeenkomstige pikramide, het monooxaethylpikramide. De structuur van deze verbinding werd bewezen door oxydatie, waarbij het gewone pikramide ontstond.

Op gelijke manier werd de structuur van 2-4-dinitro-oxaethylaniline, dat uit monooxaethylamine en 2-4-dinitro-broombenzol was bereid, vastgesteld.

INHOUD.

	Blz.
INLEIDING.	1
HOOFDSTUK I. De uitgangsprodukten	4
HOOFDSTUK II. Inwerking van monooxaethyl- amine op tetranitrophenylmethylnitramine . .	20
HOOFDSTUK III. Inwerking van monooxaethyl- amine op 2-3-4, 3-4-6-trinitro- en 3-4-dinitro- dimethylaniline	37
HOOFDSTUK IV. Inwerking van monooxaethyl- amine op pikrylchloride en 2-4-dinitrobroombenzol	58
SAMENVATTING.	64

Stellingen.

I.

De door BÖESEKEN gegeven verklaring voor het niet ontstaan van een boorzuurverbinding bij het cis-cyclohexaandiol is aan bedenking onderhevig.

Rec. Trav. Chim. **39**, 186 (1920).

II.

De interpretatie, die HOLMES en CAMERON aan hun proeven met cellulosenitraat-emulsies geven, is niet juist.

Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 66 (1922).

III.

De door GOLDSCHMIDT uitgesproken stelling, dat aan een bepaalde kristalsoort de meest voorkomende vlakken tevens de grootste zijn, behoeft nadere toelichting en toetsing.

Beiträge zur Kryst. und Miner. 1923, 99.

IV.

De moleculaire toestand van waterdamp over het temperatuurgebied van -20° C. tot $+200^{\circ}$ C. is niet met zekerheid bekend.

Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 2477 (1920).

id. **43**, 851 (1921).

—
V.

De zwavelbepaling in organische stoffen volgens TER MEULEN verdient voorkeur boven de andere gebruikelijke bepalingsmethoden.

Rec. Trav. Chim. **41**, 112 (1922).

VI.

De oxydatie-theorieën van TRAUBE en WIELAND zijn niet in staat een bevredigende verklaring te geven voor de oxydatie van formaldehyde door waterstofperoxyde.

B. B. **55**, 3560 (1922).

VII.

De beoordeeling van drinkwater naar het aantal kiemen op bouillongelatine heeft weinig waarde.

VIII.

Bij het schriftelijk eindexamen der Hoogere Burgerscholen wordt van de kandidaten te veel feitenkennis geëischt.

