

688. Franz Walder: Zur Kenntniss der Benzylderivate des Hydroxylamins. II.

(Eingegangen am 27. December.)

In meiner ersten Abhandlung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dibenzylhydroxylamin eine Base entstehe,

welche nach der Analyse entweder die Formel $N \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$ oder

$N \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ haben könnte, welche also entweder Dibenzylamin oder Benzylbenzenylamin sein musste.

Die eingehende Untersuchung dieser Base hat mir nun ihre Identität mit Dibenzylamin ergeben, welche Substanz dadurch zu einem leicht zugänglichen Körper geworden ist.

Zur genaueren Charakterisirung mag noch die Analyse des bereits beschriebenen Platindoppelsalzes folgen, das aus Alkohol in prächtig goldgelben Nadeln erhalten wurde.

0.0754 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0184 g Platin, entsprechend der Formel $\left(N \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.56	24.44 pCt.

Das salpetersaure Salz erhielt ich durch Zusatz von Salpetersäure zu einer möglichst concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes in dünnen, glänzenden Nadeln und Spiessen. Sehr schwer löslich in Wasser. Schmelzpunkt 186° C.

0.1013 g Substanz gab bei 18.5° C. und 751 mm Barom. 9.7 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $N \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HNO}_3 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
N 10.77	10.89 pCt.

Beim Erhitzen mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade verwandelte sich die Base in Tribenzylamin, das sich beim allmäligen Erkalten des Reactionsproductes als salzsaures Salz krystallinisch ausschied. Natronlauge fällt dann aus der wässerigen Lösung die freie Base anfänglich als weissen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt, das Tribenzylamin in grossen, weissen, dünnen Blättern vom genauen Schmelzpunkt 91° lieferte; dessen salpetersaures Salz schmolz bei 125° C.

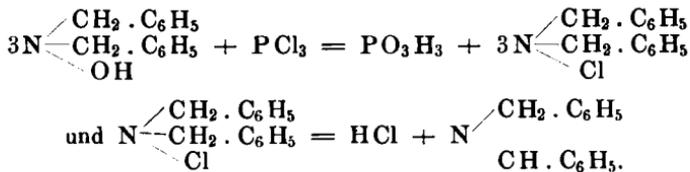
Behandelt man das salzsaure Salz des Dibenzylamins mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons, so erhält man ein rasch erstarrendes Nitrosamin, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in spröden, rundlichen, weissen Krystallen leicht rein erhalten wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 61° C. und zeigt mit Phenol und Schwefelsäure sehr schön die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die Analyse ergab:

0.1112 g Substanz gab bei 24° C. und 746 mm Barom. 12.5 ccm feuchten Stickstoff.

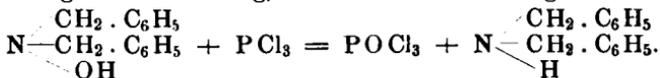
Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{NO}$	Gefunden
N	12.40	12.37 pCt.

Um primäre und secundäre Basen in einfacher Weise zu charakterisiren, bedient man sich nach v. Romburgh bekanntlich mit Vortheil des Pikrylchlorids, welches mit diesen Basen die charakteristischen und durch Schmelzpunktsbestimmungen leicht identificirbaren Pikramide giebt. Behandelt man eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung des Pikrylchlorids mit der alkoholischen Lösung von Dibenzylamin in dieser Weise, so entsteht nach kurzer Zeit, besonders leicht beim Schütteln, ein Körper, welcher in orangegelben Blättchen krystallisirt, bei 171° C. schmilzt und in jeder Beziehung identisch ist mit einem Präparat, das ich aus einem mir von Hrn. Dr. Leuckart freundlich zur Verfügung gestellten reinen Dibenzylamin gewann.

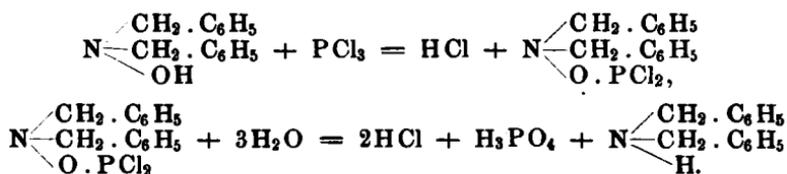
Nach ihrer Bildung wäre für die Base a priori die Formel eines Benzylbenzylamins wahrscheinlicher gewesen, welches sich folgendermaassen erklärt hätte:



Da die Base aber thatsächlich um zwei Atome Wasserstoff reicher ist, so erwächst die Aufgabe, ihre Entstehung zu erklären. Am nächsten lag die Vermuthung, der Verlauf könnte folgender sein:



Allein bei der experimentellen Prüfung dieser Annahme zeigte sich, dass bei der Reaction keine Spur von Phosphoroxychlorid gebildet wird; es war daher eine andere Interpretation geboten. Vielleicht verläuft die Reaction in zwei, durch die folgenden Formeln ausdrückbaren Phasen:



Diese Auslegung des Vorgangs scheint in der That die richtige zu sein. Behandelt man Dibenzylhydroxylamin mit dreifach Chlorphosphor in der Art, wie ich früher beschrieben, fügt aber nun kein Wasser hinzu, sondern extrahirt die Masse mit wasserfreiem Aether, so resultirt zunächst kein Dibenzylamin, sondern ein phosphor- und chlorhaltiges, hellgelbes, zähes Oel, welches mit Wasser glatt in Phosphorsäure, Salzsäure und Dibenzylamin zerfällt. Ob dasselbe gerade die obige Zusammensetzung hat, konnte leider durch die Analyse nicht festgestellt werden, da das Oel ziemlich unbeständig ist und sich bei der Destillation total zersetzt. In die Flamme gebracht, verbrennt das Oel mit stark russender, fahler Flamme.

In meiner ersten Abhandlung habe ich unter Anderem eine aus dem Dibenzylhydroxylamin entstehende Base beschrieben, welche ich nach ihrem Gesamtverhalten für eine Ammoniumbase erklärte und der ich — allerdings nur auf eine Jodbestimmung im jodwasserstoffsauren Salze hin — die Formel $\text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{C}_7\text{H}_7)_3 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{J} \end{array}$ zuschrieb.

Diese Auffassung hat sich indessen als unhaltbar erwiesen, denn eine Stickstoffbestimmung in dem Jodid ergab einen Gehalt von 5.5 pCt. Stickstoff, während für die oben angenommene Formel $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{CH}_2\text{J}$ sich nur 2.68 pCt. Stickstoff berechnen. Es war daher eine vollständige Analyse des Jodids erforderlich, und diese ergab denn, dass eine Substanz von ganz anderer Zusammensetzung vorlag, deren Jodgehalt allerdings mit dem für obige Formel berechneten fast völlig übereinstimmt. Die Formel für die neue Substanz ist $\text{N}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_4 \text{O} \cdot \text{HJ}$, wie folgende Analysen beweisen:

Das Jodid war wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; Schmelzpunkt 148° C.

0.2176 g Substanz gab bei der Elementaranalyse 0.5001 g Kohlensäure und 0.1099 g Wasser.

0.2188 g angewandte Substanz gab bei 29° C. und 754.5 mm Barom. 11.2 cem feuchten Stickstoff.

0.1375 g angewandte Substanz gaben 0.0610 g Jodsilber.

Diese Zahlen führen zu der Formel $N_2(C_7H_7)_4O, HJ$:

	Berechnet	Gefunden
C	62.68	62.63 pCt.
H	5.41	5.60 »
N	5.23	5.52 »
J	23.70	23.91 »

Um aus dem Jodid die Base frei zu machen, bedient man sich am besten des feuchten Silberoxyds; zwar zersetzen fixe Alkalien das jodwasserstoffsäure Salz ebenfalls, aber es ist nicht leicht, beim Arbeiten in dieser Weise die Anwesenheit einer freien Base zu erklären und dieselbe vom Alkali zu befreien; denn da die neue Base in Wasser löslich, ja im höchsten Grade zerfliesslich ist, in Aether aber sich nur schwierig löst, so ist es fast unmöglich, sie aus der wässerigen, kalihaltigen Lösung etwa mit Aether auszuziehen, obwohl sie in diesen immerhin in kleinerer Menge übergeht. Leicht aber gewinnt man die Base, wenn man sie durch Zerreiben des Jodids mit feuchtem Silberoxyd abscheidet, abfiltrirt und das Filtrat eindampft. Es hinterbleibt ein stark alkalisch reagirender Syrup, der über Schwefelsäure zu Krystallen erstarrt, die an der Luft aber sogleich wieder zerfliessen. Die Base destillirt bei sehr hoher Temperatur in farblosen Tropfen, doch nur unter Zersetzung.

Das aus dieser Base mit Salzsäure und Platinchlorid dargestellte Platindoppelsalz bildet, aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, feine, gelbe Nadelchen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und nur schwierig in warmem Wasser löslich, unlöslich in Aether; schmilzt bei $153^{\circ}C$.

0.1212 g Substanz (107° getrocknet) hinterliess nach dem Glühen 0.0289 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $N_2(C_6H_5 \cdot CH_2)_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$		
Pt	24.01	23.84 pCt.

Schwefelsaures Salz, $ON_2(C_7H_7)_4 \cdot H_2SO_4$. Dieses lässt sich erhalten, wenn man die concentrirte wässrige Lösung der Base mit Schwefelsäure versetzt und einen etwaigen Ueberschuss an Säure mit der wässerigen Base möglichst wieder neutralisirt. Beim Verdunsten scheiden sich wasserhelle Säulen aus, die mit wenig Wasser gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, einen ziemlich bestimmten Schmelzpunkt: $152^{\circ}C$. zeigten. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab folgende Resultate:

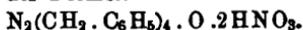
0.1317 g Substanz gaben 0.0620 g Baryumsulfat.

	Berechnet auf obige Formel	Gefunden
H_2SO_4	19.38	19.73 pCt.

Das Salz ist unlöslich in Alkohol und Aether, dagegen leicht löslich in säurehaltigem Wasser.

Das salpetersaure Salz, aus der freien Base mit Salpetersäure erhalten, ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in prachtvollen, weissen, federförmigen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 159°C . Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1352 g Substanz gab bei 19.5°C und 757 mm Barom. 12.3 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend der Formel:



	Berechnet	Gefunden
N	10.48	10.39 pCt.

Da auch gemäss der Analyse dieses letzteren Salzes sich auffallenderweise die Base als zweisäurig erweist, während das Jodid, das zu ihrer Auffindung führte, nur ein Jodatome enthält, so war es geboten, eine vollständige Analyse des so gut krystallisirenden salpetersauren Salzes vorzunehmen.

0.1260 g Substanz gab bei der Elementaranalyse 0.2882 g Kohlensäure und 0.0690 g Wasser.

0.1352 g Substanz gab bei 19.5°C und 757 mm Barom. 12.3 ccm feuchten Stickstoff.

Die Formel ist demnach $\text{N}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_4\text{O} \cdot 2\text{HNO}_3$

	Berechnet	Gefunden
C	62.92	62.46 pCt.
H	5.62	6.03 »
N	10.48	10.39 »

Das salzsaure Salz wird durch Neutralisiren der freien Base mit Salzsäure gewonnen. Einmal auskrystallisirt erweist es sich beim nachherigen Wiederauflösen ebenfalls nicht leicht löslich, wenn auch leichter als das Nitrat, und krystallisirt in dicken Säulen mit Perlmutterglanz. In Aether ist es unlöslich.

0.1459 g Substanz bei 118°C . bis zur Gewichtsconstanz (die erst nach tagelangem Erhitzen eintritt) getrocknet, gaben 0.0862 g Chlorsilber.

	Ber. f. $\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_4\text{O} \cdot 2\text{HCl}$	Gefunden
Cl	14.75	14.60 pCt.

Noch bleibt zu constatiren, dass die Base, die sich gegen Salzsäure, Salpetersäure etc. stets als zweisäurig, gegen Jodwasserstoff aber einsäurig erwies, mit letzterer Säure noch ein zweites Salz bildet, welches — entsprechend dem Chlorhydrat — 2 Moleküle Jodwasserstoff enthält. Das einsäurige Jodid wurde in trockenem Aether suspendirt und Jodwasserstoffgas hinzugeleitet. Als bald veränderte sich das Salz und man erhält das zweifach jodwasserstoffsäure Salz, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse oder hellgelbe, kugelige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 27° darstellt.

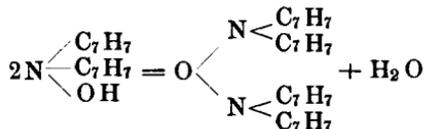
0.1112 g Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.0783 g Jodsilber, entsprechend der Formel: $\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_4\text{O} \cdot 2\text{HJ}$.

	Berechnet	Gefunden
J	38.2	38.04 pCt.

Dasselbe Salz konnte auch aus der freien Base mittelst überschüssiger, wässriger Jodwasserstoffsäure erhalten werden.

Durch diese Untersuchung ist, soweit es auf analytischem Wege möglich, für die neue Base die Formel $N_2(C_7H_7)_4O$ festgestellt. Ich gebe dieselbe als den Ausdruck der analytischen Daten, ohne zu verschweigen, dass ich selbst lange Zeit nicht an diese Formel zu glauben vermochte, welche in Rücksicht auf die Entstehung der Base aus Dibenzylhydroxylamin, Natrium und Jodmethyl allerdings eine höchst unerwartete zu nennen ist. Ich füge noch hinzu, dass ich bei Ersatz des Jodmethyls durch Jodäthyl eine Base von total anderen Eigenschaften erhielt, die aber auch nicht das erwartete Aethyldibenzylhydroxylamin ist, und mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Will man für die Base $N_2(C_7H_7)_4O$, die ich im Vorstehenden ausführlich geschildert habe, eine Structurformel aufstellen, so wird, in Rücksicht auf ihre Bildung aus Dibenzylhydroxylamin, die folgende Annahme am wahrscheinlichsten erscheinen:



Nach dieser Formel erscheint die Base als der Aether (das Anhydrid) des Dibenzylhydroxylamins. Ich bemerke noch, dass ich die Base weder durch Erhitzen mit Wasser in Dibenzylhydroxylamin, noch mit Essigsäureanhydrid in Acetyldibenzylhydroxylamin habe verwandeln können.

Mag nun die obige Auffassung der Structur der Base richtig sein oder nicht, jedenfalls liegt hier eine Substanz vor, welche bisher in Bezug auf Bildungsweise und Eigenschaften aller Analogien entbehrt, und welche daher einem eingehenden weiteren Studium unterworfen werden soll.

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Jodids $N_2(C_7H_7)_4O \cdot HJ$ erhält man ein schwarzes Harz, welches, nachdem man das Jodid mit heissem Wasser entfernt hat, zu einem Krystallkuchen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt derselbe in weichen, schwarzen Zacken, welche ein Perjodid darstellen. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht, sondern führte nur eine Jodbestimmung desselben aus, welche am besten auf die Formel eines Perjodids des Jodmethyladditionsproductes der beschriebenen Base stimmt.

0.2592 g gaben (nach Carius) 0.2258 g Jodsilber.

Ber. f. $N_2(C_7H_7)_4O \cdot CH_3J \cdot J_2$

J 47.36

Gefunden

47.11 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Dibenzylhydroxylamins habe ich noch seinen

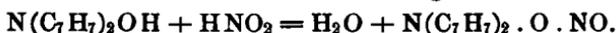
Salpetrigester, $N(C_7H_7)_2 \cdot O \cdot NO$

dargestellt. Derselbe scheidet sich beim langsamen Zufügen wässriger Kaliumnitritlösung zu einer sehr gut gekühlten Lösung von salzsaurem Dibenzylhydroxylamin in weissen Flocken ab, die durch Waschen mit wenig Alkohol, Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Flache, weisse Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt $82-84^\circ C$.

0.1387 g gaben 14.3 cc feuchten Stickstoff bei $18^\circ C$ und 721 mm Barom.

	Berechnet	Gefunden
N	11.55	11.30 pCt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Ganz anders aber verläuft sie, wenn man die Kühlung unterlässt und rasch, ohne besondere Vorsicht arbeitet. Alsdann erhält man nur das von mir beschriebene Nitrosamin des Dibenzylamins, offenbar durch gleichzeitige, reducirende und nitrosirende Wirkung der salpetrigen Säure, nach der Gleichung:



Nebenproducte bei der Darstellung des Dibenzylhydroxylamins.

In meiner ersten Abhandlung über das Dibenzylhydroxylamin habe ich erwähnt, dass die Ausbeute bei der Darstellung desselben aus salzsaurem Hydroxylamin, wässrig alkoholischer Soda und Chlorbenzyl weit hinter der theoretischen zurückbleibt, dass aber keine Spur von harzartigen Nebenproducten aufträte. Ich habe daher nach solchen von definirtem Charakter gesucht und folgendes gefunden: Dampft man die, nach dem Abfiltriren der Dibenzylhydroxylaminkrystalle erhaltene Mutterlauge ein, so scheidet sich ein Oel ab, aus welchem sich bei Monate langem Stehen Krystalle von reinem Tribenzylamin (Schmelzpunkt $91^\circ C$) abscheiden.

Behandelt man dies nämliche Oel mit Aether, so fallen Krystallschüppchen, die aus reinem salzsaurem Dibenzylamin bestehen. Die Analyse ergab:

0.1240 g gaben 0.0768 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.23	15.23 pCt.

Das aus dem Chlorid bereitete Nitrat war in jeder Hinsicht mit salpetersaurem Dibenzylamin identisch und schmolz scharf bei $186^\circ C$.

Die vom Oel getrennte wässrige Mutterlauge enthält hauptsächlich Kochsalz, scheidet aber bei Zusatz von Kali ein Oel ab. Dies kann mit Aether extrahirt werden, ist stark basisch, löst sich in Salzsäure und giebt ein schönes Platinsalz, das aus wässrigem Alkohol in gelben Blättern krystallisirt, sich über 100° bräunt und bei 205—208° schmilzt. Die Analyse desselben ergab die für Benzylaminplatinchlorid berechnete Zahl:

0.1122 g gaben 0.0353 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.47	31.46 pCt.

Demnach entstehen Mono-, Di- und Tribenzylamin als Nebenproducte bei der Darstellung des Dibenzylhydroxylamins.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

689. Victor Meyer: Notiz über die Darstellung der β -Jodpropionsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Bei einer in grösserem Maassstabe vorgenommenen Darstellung von β -Jodpropionsäure empfand ich die Nothwendigkeit, bedeutende Mengen von glycerinsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen und die erhaltenen Massen zu filtriren und aufzuarbeiten, als eine erhebliche Belästigung. Th. Rosenthal¹⁾, welcher kürzlich unter Volhard's Leitung eine Untersuchung mit β -Jodpropionsäure ausführte, macht darauf aufmerksam, dass es zweckmässig sei, das glycerinsaure Blei nicht in suspendirtem Zustande mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, sondern es, trotz seiner Schwerlöslichkeit, in Wasser aufzulösen. Dieser Vorschlag enthält gewiss einen Vorzug, zwingt aber andererseits, die Menge des Wassers noch erheblich zu vermehren, und man gelangt, wenn man die Jodpropionsäure kilogrammweise darstellen will, leicht zu Flüssigkeitsmassen, deren Bewältigung in einem nicht fabrikmässig eingerichteten Laboratorium grosse Schwierigkeiten bietet.

Ich habe bei dem oben erwähnten Anlasse gefunden, dass sich die β -Jodpropionsäure in viel einfacherer Weise unter gänzlicher Vermeidung von Bleisalzen, Schwefelwasserstoff und Wasser darstellen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 233, 16.