

Es ist bisher nicht gelungen, die Condensation des Formaldehyds so zu leiten, dass dieselbe bei einem Zucker mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen stehen geblieben wäre. Die soeben beschriebene Synthese des Dioxyacetons ist aber eine solche Condensation des Formaldehyds, welche zu einem Zwischengliede mit 3 Kohlenstoffatomen führen musste. Dies ist freilich auf eine Weise geschehen, welche in der Pflanze sicher nicht stattfindet, und es wäre ein schwerer Irrthum, zu glauben, durch dieses Ergebniss seien die oben gemachten Annahmen wesentlich besser fundirt als bisher. Lediglich die eine Thatsache ist neu gewonnen, dass man experimentell die Condensation des Formaldehyds zu einem Zucker mit 3 Kohlenstoffatomen, der möglicherweise auch in der Pflanze zum Aufbau der Fructose dient, führen konnte.

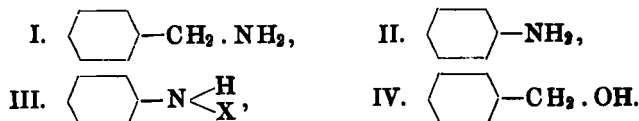
Sollte es aber gelingen, und dazu scheinen jene Versuche einzuladen, auf eine Weise die Condensation des Formaldehyds zu Dioxyaceton zu bewerkstelligen, die der Arbeitsweise der Pflanze verwandter wäre, als diejenige mit Nitromethan, so könnte darin allerdings ein Argument erblickt werden, welches die oben gemachten Annahmen wahrscheinlicher machen würde; denn auch in dem Umstand, dass in der Natur vorwiegend Zuckerarten mit einem Multiplum von 3 Kohlenstoffatomen producirt werden, könnte man eine Stütze der Annahme erblicken, dass der Bildung der natürlichen Zuckerarten diejenige des Glycerinaldehyds und Dioxyacetons vorausgehe.

558. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
XXIV ¹⁾. Das Benzylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. December.)

Die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen des Benzylamins (I) mit den α -Bromfettsäureestern sollten Material liefern zum Vergleich mit den in den früheren Abhandlungen aufgeführten, primären, phenylirten Basen (II), mit den später zu beschreibenden secundären Basen (III) und dem gleichfalls studirten und mit den Phenolen verglichenen Benzylalkohol (IV).



¹⁾ XXIII. Abhandlung: Diese Berichte 30, 2926.

Auf den sehr charakteristischen Unterschied zwischen IV und I werde ich später zu sprechen kommen. Hier sei nur betont, dass bei I die Verkettung normal, bei IV dagegen abnormal verläuft. Es kommt, wie wohl vorauszusehen war, bei den heterocatenen Systemen¹⁾ nicht wie bei den homocatenen Systemen hauptsächlich auf die Zahl der Kettenglieder und ihre Verzweigungen, sondern auch auf die Art des fremden Gliedes an. Welche Winkelverhältnisse der Stickstoff, welche der Sauerstoff bedingt, kann mit Zugrundelegung meiner Collisionshypothese mit der Zeit durch Zusammentragen genügenden Materials wohl ermittelt werden. Hierauf werde ich nach Abschluss meiner Studien über die Phenole und Aether noch zu sprechen kommen.

1. 5.35 g Benzylamin; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester wurden 4 Stunden auf 100° erhitzt. Die Salzabscheidung begann nach 5 Minuten. Das lediglich durch Aether gefällte Bromhydrat ist nicht rein, seine Menge meist zu gross, sein Bromgehalt zu niedrig: 4.8 g mit 41.35 pCt. Brom; 4.74 g mit 40.03 pCt. Brom; 4.65 g mit 40.29 pCt. Brom. Wendet man aber statt Aether Chloroform an, so wird gute Uebereinstimmung erzielt: 4.6 g Bromhydrat mit 42.65 pCt. Brom; 4.55 g Salz mit 42.67 pCt. Brom. Berechnet sind für das reine, bei 206° schmelzende, bei 296° dissociirende Benzylaminbromhydrat 42.55 pCt. Brom. Die der Gleichung:

$$2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{Br} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3\text{Br}$$

entsprechende Menge Salz hätte für obige Ingredienzmengen 4.7 g betragen müssen.

Procente der Umsetzung: 97.87.

Aus dem Filtrat fällt Chlorwasserstoffgas 5.08 g eines Salzes, welches der Hauptmenge nach das Chlorhydrat des Verkettungsproductes darstellt (Chlor: gef. 14.3 pCt., ber. 15.46 pCt.). Das Salz schmolz bei 140° und dissociirte bei 162°.

2. 42.8 g Base; 36.2 g Brompropionester, 4 Stunden auf 120° erhitzt, gaben als Verkettungsproduct nach dem Abdestilliren des Aethers 42.65 g (Theorie 41.4 g). Die Destillation bei 7 mm zeigte normale Ausbeute:

—100° : 0.42 g	140—150° : 1.9 g	
100—110° : 0.35 »	150—160° : 29.64 »	(Sdp. 152°)
110—120° : 0.26 »	160—170° : 1.0 »	} festwerdend
120—130° : 0.25 »	170—200° : 0.75 »	
130—140° : 0.3 »	Rückstand : 1.93 »	

¹⁾ Nach Analogie der Bezeichnungen »homocyclisch« und »heterocyclisch« möchte ich die Ausdrücke »homo«- bzw. »heterokatenisch« für Systeme vorschlagen, welche offene Ketten darstellen.

An der Luft (753 mm) siedet der



zwischen 265—275°. Er stellt ein farbloses Oel dar von schwach ammoniakalischem Geruch.

Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.76 pCt.

Gef. » 69.61, » 8.55, » 6.76 »

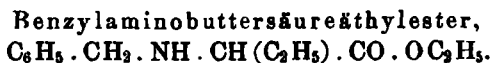
3. 21.4 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 18.7 g Bromhydrat (Theorie 18.8 g) mit 42.12 pCt. Brom (ber. 42.55 g).

Procente der Umsetzung: 99.46.

4. 21.4 g Base; 19.5 g α -Brombuttersäureäthylester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 17.8 g (17.75 g) Bromhydrat (Theorie 18.8 g) vom Schmp. 210° mit 42.65 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 94.41.

Das Verkettungsproduct war in der unter 765 mm Druck zwischen 275—285° übergegangenene Fraction enthalten und stellte ein farbloses Oel dar.

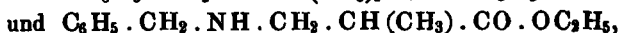
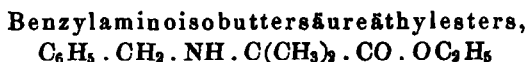


Ber. C 70.58, H 8.59, gef. C 70.94, H 8.69 pCt.

5. 21.4 g Base; 19.5 g α -Bromisobuttersäureäthylester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 16.93 g Bromhydrat, Schmp. 215° mit 42.19 pCt. Brom (vergl. sub 4).

Procente der Umsetzung: 90.05.

Das Verkettungsproduct vertheilte sich bei 782 mm auf die Fractionen 270—280° (I) und 280—290° (II) und scheint demnach ein Gemisch des α - und β -



zu sein.

Ber. N 6.33, gef. 6.73, 6.25 pCt.

6. 21.4 g Base; 20.9 g α -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 4 und 5. Erhalten: 16.5 g Bromhydrat, Schmp. 220—221°, Bromgehalt: 42.51 pCt.

Procente der Umsetzung: 87.76.

Bei der Rectification des Verkettungsproductes ergab sich der



als farbloses Oel in der unter 771 mm Druck bei 270—275° übergegangenene Fraction, bei 25 mm ging der Ester von 170—175° über.

Diese Fraction, eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, siedet unter 768 mm Druck bei 274 — 276°.

Ber. N 5.95, gef. N 6.11, 6.15 pCt.

Sowohl beim Destilliren an der Luft als im Vacuum tritt Vorlauf auf, dessen Menge nicht sehr bedeutend ist. Dieser Vorlauf lieferte weisse Blättchen, welche durch Sublimation gereinigt wurden. Sie schmolzen bei 102 — 103°.

Da dieselben, mit Salzsäure übergossen, brausten, lag die Vermuthung nahe, dass hier das

Benzylamincarbonat, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2CO_2$,

vorliege. Es wurde daher dieses Salz aus der Base und Kohlensäure dargestellt. Dasselbe schmolz bei 104° und war, wie der Vergleich ergab, mit dem erwähnten Körper identisch.

Ber. N 10.44, gef. N 10.63 pCt.

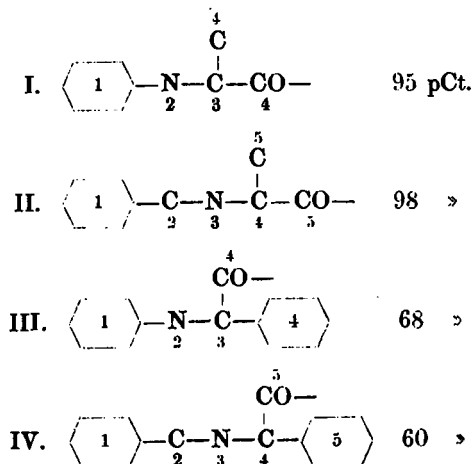
7. 5.35 g Base; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten 2.8 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) mit 41.63 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 59.57.

Bei der Trennung des unzersetzten Benzylamins vom Verkettungsproduct wurde vorläufig nur ein gelblicher Syrup erhalten, welcher auch nach längerem Verweilen im Eisschrank nicht fest wurde.

Ich gebe zum Schluss einen Vergleich der Umsetzungsergebnisse mit den unter analogen Bedingungen beim Anilin (XIV. Abhandlung) ¹⁾ gewonnenen.

Bei 100° betrug der Umsatz zu



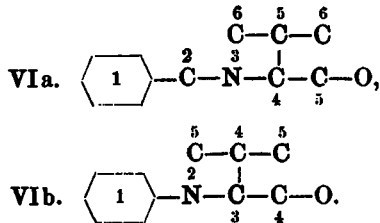
¹⁾ Diese Berichte 30, 2303.

Es war daher nur ein geringer Unterschied, ob die Verzweigung der Kette in Position 4 oder 5 stattfand. Der Ersatz von Methyl durch Phenyl wirkte in beiden Fällen deprimierend (I—III: 27 pCt.; II—IV: 38 pCt.).

Sobald aber in der Kette weitere Verzweigungen hinzukommen (Isobutyr (V)- und Isovaler (VI)-Derivate), erweist sich Benzylamin(a) dem Anilin (b) gegenüber als günstiger.

Va	90 pCt.	Vb	66 pCt.
VIa	88 >	VIb	23 >

Für die beiden letzten Combinationen ergibt die Bezifferung folgende Bilder:



Wenn die Valenzwinkel des Stickstoffs in diesen Gebilden denen des Kohlenstoffs gleich oder sehr ähnlich sind, würden sich für beide Systeme Collisionen zwischen dem Benzolrest (1) und den Verzweigungen (5 bzw. 6) ergeben. Der Verkettungsverlauf wäre dann so zu denken, dass in dem Gebilde VIa ein Ausweichen gegenüber den Collisionen durch Inanspruchnahme der in der Sphäre des Methylenkohlenstoffs (2) vorhandenen Raumantheile möglich erscheint, welche Möglichkeit für das Skelett VIb wegfällt. Allgemeiner ausgedrückt, erscheint das Aminoradical am Benzylrest zu freieren Schwingungen befähigt, als am Phenylrest, und das mag vielleicht auch der Grund dafür sein, dass Benzylamin eine »stärkere« Base ist, als Phenylamin.

Bei der Durchführung der beschriebenen Versuche erfreute ich mich der bewährten Unterstützung von Seite der HHrn. Dr. E. Wedekind und Dr. H. Guntrum.