

Benzylaminocaffeïn.

Im Anschluss an das Dibenzylaminocaffeïn wurde auch das Benzylaminocaffeïn dargestellt und zu dem Zweck 5 g Chlorcaffeïn mit 5 g Benzylamin und 25 g Sprit 9 Stunden im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt und nachher der Alkohol weggedunstet. Den Rückstand behandelten wir dann mit verdünnter Salzsäure, um überschüssiges Benzylamin zu entfernen, und krystallisirten ihn schliesslich nach dem Digeriren mit verdünnter Natronlauge aus Alkohol um, wobei sich das Benzylaminocaffeïn in kleinen Nadeln abscheidet, die bei 226° sintern und bei 231° schmelzen. Die Verbindung löst sich in Salzsäure auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

$C_8H_9N_4O_2 \cdot C_7H_9N$. Ber. C 60.2, H 5.68, N 23.41.
Gef. » 60.0, » 5.64, » 23.6.

Ueber die interessanten Resultate der physiologischen Untersuchung einiger der beschriebenen neuen Substanzen soll im Zusammenhang mit der Wirkung ihrer Abbauproducte von Hrn. Dr. Heinz und dem Einen von uns demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

194. A. Samtleben: Zur Kenntniss einiger Perhaloïde.

(Eingegangen am 5. Mai.)

Es ist bekannt, dass verschiedene, stickstoffhaltige Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe die Fähigkeit besitzen, Halogene zu addiren. Insbesondere sind die Jodhydrate der Alkaloïde ausgezeichnet durch ihr Vermögen, direct Jod aufzunehmen und unlösliche Superjodide zu bilden. Dieselbe Eigenschaft besitzen die Jodüre der Ammoniumbasen. Ostermeyer¹⁾ lehrte die Additionsfähigkeit der Chlormethylate vom Pyridin und Chinolin für Chlorjod kennen und stellte Körper von der Zusammensetzung $C_5H_7N \left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot ClJ$ und $C_9H_7N \left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot ClJ$ dar. Durch Einwirkung von Chlorjod auf Pyridin, Chinolin und deren Chlorhydrate gelangte Dittmar²⁾ zu Verbindungen, denen die Formeln $C_5H_7N \cdot ClJ$ und $C_9H_7N(HCl) \cdot ClJ$ zukommen. Später erhielt Claus³⁾ auch Brom- und Jod-Additionsproducte des Chinolins von analoger Zusammensetzung und vermochte an die Propylhalogenverbindungen derselben Base 1 und 2 Moleküle eines Halogens anzulagern. Erst kürzlich berichtete J. F. Norris⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte 18, 591.

²⁾ Diese Berichte 18, 1612.

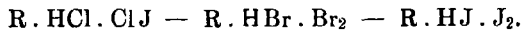
³⁾ Diese Berichte 19, 1582, 2763.

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 51.

über Perhaloide der aliphatischen Amine, im Speciellen des Trimethyl- und Dimethyl-Amins.

In der vorliegenden Abhandlung habe ich das Verhalten der Halogene gegen tertiäre Amine der Benzolreihe, sowie gegen einige cyclische Acetonbasen einem näheren Studium unterworfen. Da ich noch mit weiteren Versuchen in dieser Richtung beschäftigt bin, bitte ich mir dieses Gebiet einige Zeit überlassen zu wollen.

Während die freien Basen des Pyridins und Chinolins direct ein Molekül eines Halogens addiren, reagiren Brom, Jod und Chlorjod auf freie, tertiäre Amine der Benzolreihe sofort unter Bildung von Substitutionsproducten, und zwar tritt das Halogen gewöhnlich in die Parastellung zum Stickstoff, falls dieselbe nicht besetzt ist. Lässt man dagegen das Halogen auf die Chlor-, Brom- oder Jod-Hydrate der Basen einwirken, so bilden sich gut krystallisirende und im Allgemeinen gefärbte Additionsproducte. In fast allen beobachteten Fällen reagiren molekulare Mengen von halogenwasserstoffsauerm Amin und Halogen so auf einander, dass sich die Körper durch die allgemeine Formel $R \cdot HX \cdot X_2$ ausdrücken lassen, worin R ein tertiäres Amin und X ein Halogenatom bedeutet. Von den möglichen Formen dieser Perhaloide sind die folgenden dargestellt worden:



Das Tetramethyldiamidobenzophenon, welches zwei tertiäre Amingruppen enthält, nimmt die doppelte Menge Halogen auf. Ein abweichendes Verhalten zeigt das Chlorhydrat des Nitrosodimethylanilins, da es nur $\frac{1}{2}$ Molekül Chlorjod anzulagern vermag. Auch die freie Base verhält sich ähnlich abweichend, indem sie, wie Dafert¹⁾ fand, mit Jod Verbindungen von der Zusammensetzung



eingeht.

Wie die meisten Perhaloide, zeigen auch die der tertiären Amine eine relativ geringe Beständigkeit. Mit Ausnahme der Perjodide werden sie durch Wasser momentan zersetzt. Während aber die Chlorjodverbindungen des freien Pyridins und Chinolins sowie deren Chlorhydrate durch Natronlauge gespalten werden, findet bei den Chlorjodverbindungen des Dimethyl- und Diäthyl-Anilinchlorhydrats in Berührung mit Natronlauge eine Umlagerung in der Weise statt, dass das Jodatomb in den Kern in Parastellung zur Amidogruppe wandert. Derselben Umwandlung unterliegen die Perjodide und Perbromide, letztere besonders leicht. Ist indessen die Parastellung besetzt, so erfolgt Abspaltung der Halogene unter Rückbildung des Amins, oder es tritt Verharzung ein. Eine gleiche Wirkung wie

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 496.

Natronlauge hat wässriges Ammoniak. Versuche, die Parastellung im *o*-Dimethyl- und *o*-Diäthyl-Toluidin auf dieselbe Weise mit Halogen zu besetzen, gelangen nicht, vielmehr wurden diese Basen beim Behandeln ihrer Perhaloide mit Alkalien unverändert zurückerhalten.

Wie bereits das Tetramethyldiamidobenzophenon zeigt, bleibt den tertiären Aminen in ihren Verbindungen mit anderen Körpern die Fähigkeit, Halogene zu addiren, erhalten; z. B. geben Methyleneblau, Krystallviolet und Rhodamin mit Jod und Chlorjod gut charakterisirte Additionsproducte, sodass sich dieses Verfahren zu einer einfachen Bestimmung vorgenannter Farbstoffe in ihren Handelsabmischungen ausgestalten lässt.

Des Weiteren habe ich, da von den quaternären Ammoniumbasen nur Perjodide bekannt sind, ein Dichloridjodid der Trimethylphenylammoniumbase dargestellt. Diese Verbindung verhält sich analog den Chlorjodiden des Chinolins und Pyridins, denn Natronlauge spaltet das addirte Halogen ab und Ammoniak setzt sich damit zu einer explosiven Substanz um.

Schliesslich untersuchte ich noch auf Veranlassung des Hrn. Dr. Pauly die Einwirkung von Brom auf die Bromhydrate zweier hydrirter, ringförmiger Basen, des Triacetonalkamins und des *N*-Methyltriacetonalkamins. In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung hat Pauly ¹⁾ über ein sehr unbeständiges Perbromtriacetonaminbromhydrat berichtet. Ebenso wie die des Triacetonamins verhalten sich nach meinen Versuchen die Perbromide des Triacetonalkamins und des *N*-Methyltriacetonalkamins, nur sind sie etwas beständiger.

Experimenteller Theil.

Salzsaures Dimethylanilinchlorjodid, $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl.ClJ$, fällt bei allmählichem Zusatz der berechneten Menge Chlorjodsäure zu der auf 0° abgekühlten, stark salzsauren Lösung von Dimethylanilin als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus verdünnter Salzsäure erhält man ihn in schönen Nadeln, die bei 77° schmelzen. Der Körper verliert an der Luft Jod und verschmiert bei längerem Liegen. In Alkohol, Chloroform und Eisessig ist er leicht löslich. Das über Kali getrocknete Perhaloïd lieferte in Folge seiner Zersetzlichkeit bei der Analyse zu niedrige Zahlen.

$C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl.ClJ$. Ber. J 39.6, Cl 22.1.

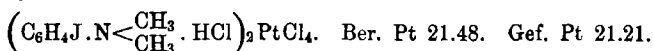
Gef. » 38.6, 38.2, » 22.4, 22.6.

Behandelt man den Körper mit Wasser oder besser noch mit wässrigem Ammoniak, so lagert er sich um in Joddimethylanilin vom Schmp. 79°, das in allen seinen Eigenschaften mit dem von Weber ²⁾ beschriebenen übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 668.

²⁾ Diese Berichte 10, 765.

Das Platindoppelsalz dieser Base bildet sich beim Zusammen-
giessen der alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem
Dimethylanilinchlorjodid, indem das Jodatome in den Kern wandert.

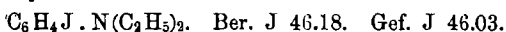


Salzsaures Diäthylanilin und Chlorjod.

Die entsprechende Chlorjodverbindung vom Diäthylanilin wird
als ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel erhalten. Da es nicht zu
reinigen war, musste von einer Analyse Abstand genommen werden.
Beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak oder verdünnter Natron-
lauge entsteht

p-Joddiäthylanilin,

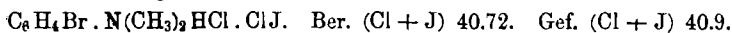
ein Körper, der aus Alkohol in langen, farblosen Prismen vom
Schmp. 32° krystallisirt.



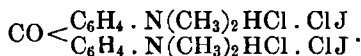
Salzsaures *p*-Bromdimethylanilinchlorjodid,



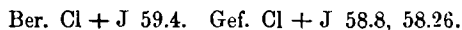
in analoger Weise wie das Chlorhydrat des Dimethylanilinchlorjodids
erhalten, bildet, aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, relativ bestän-
dige, citronengelbe Nadeln, die bei 113° schmelzen. Durch Wasser
und Behandeln mit Alkalien und Ammoniak bildet sich unter theil-
weiser Verharzung *p*-Bromdimethylanilin zurück. Die Bestimmung
des addirten Halogens geschah durch Versetzen der alkoholischen
Lösung des Perhaloïds mit Jodkalium und Zurücktitriren des Jods
mit Bisulfidlösung.



Salzsaures Tetramethyldiamidobenzophenonchlorjodid,



Die Verbindung scheidet sich beim Zusammenbringen der Com-
ponenten als bald erstarrendes Oel aus. Durch Krystallisiren aus
verdünnter Salzsäure gewinnt man sie in schönen, gelben Nadeln
vom Schmp. 76°.



Schweflige Säure spaltet Chlorjod ab unter Rückbildung des
Ketons, Alkalien hingegen bewirken Verharzung. Beim Zusatz von
Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung des Perhaloïds wird Chlorjod
abgespalten, und es bildet sich das in granatrothen Nadeln krystalli-
sirende Pikrat des Tetramethyldiamidobenzophenons vom Schmp.
153—154°.

Salzsaures Nitrosodimethylanilinchlorjodid,



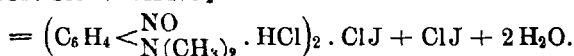
Der Körper fällt als goldgelber, fein krystallinischer Niederschlag aus. Aus verdünnter Salzsäure erhält man ihn in beständigen, mikroskopisch kleinen Nadeln, die sich bei 164° zersetzen. In Alkohol ist der Körper im Gegensatz zu den übrigen, erhaltenen Chlorjodiden schwer löslich.



Ber. J 23.7, Cl 19.8, H 4.11, C 35.85, N 10.4.

Gef. » 22.7, » 19.8, » 4.33, » 35.89, » 9.7.

Derselbe Körper entsteht, wenn man der salzsauren, alkoholischen Lösung vom Chlorhydrat des Dimethylanilinchlorjodids Natriumnitrit zufügt. Die Reaction verläuft genau so wie die Bildung von Nitrosodimethylanilin aus Dimethylanilin und salpetriger Säure und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Perbromdiäthylanilinbromhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$, entsteht bei raschem Zusatz von Brom zum stark abgekühlten Bromhydrat des Diäthylanilins. Es bildet einen krystallinischen, orangerothern Niederschlag, der in den meisten Lösungsmitteln schwer, dagegen in Chloroform leicht löslich ist. Aus letzterem krystallisirt es beim Verdunsten in granatrothen Prismen vom Schmp. 81°. In Folge seiner Unbeständigkeit fielen die Brombestimmungen stets zu niedrig aus.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$. Ber. Br 61.5. Gef. Br 60.00, 59.6, 59.3.

Das Perbromid entfärbt sich beim Liegen an der Luft und geht dabei in das Bromhydrat des bei 33° schmelzenden *p*-Bromdiäthylanilins über.

$\text{C}_6\text{H}_4 \text{Br} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ber. Br 35.08. Gef. Br. 34.92.

Die gleiche Umlagerung erfolgt auch beim Behandeln mit schwefeliger Säure und Alkalien, sowie beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Aceton und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Aus Jodkalium macht das Perbromid augenblicklich Jod frei.

Perjod-*o*-Diäthyltoluidinjodhydrat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{HJ} \cdot \text{J}_2$, aus halogenwasserstoffsaurer oder schwefelsaurer Lösung von *o*-Diäthyltoluidin mit der berechneten Menge Jod in Jodkaliumlösung erhalten, bildet einen stahlblauen, krystallinischen Niederschlag, der sich ohne Zersetzung mit Wasser waschen lässt. Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, wie auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Aus Alkohol krystallisirt er in schwarzbraunen Prismen, die bei 100° schmelzen. Zur Bestimmung des addirten Jods wurde die Substanz in Alkohol gelöst und mit Thiosulfatlösung titirt.

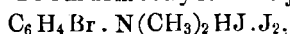


Eine Gesammthalogenbestimmung nach der Carius'schen Methode ergab:

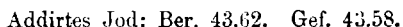


Das Perjodid verliert beim Erhitzen mit Wasser etwas Jod, durch heisse Alkalien und Ammoniak wird alles Jod abgespalten unter Regenerirung des Amins.

Perjod-*p*-Bromdimethylaniliniodhydrat,

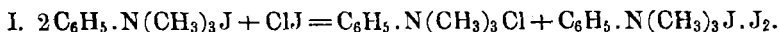


bildet sich analog dem vorigen Körper. Der braunrothe Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten, rhombischen Tafeln mit metallischem Glanze. Er schmilzt bei 124—125°. Das recht beständige Perjodid giebt beim Kochen mit Wasser Jod ab; Bisulfit, Alkalien und Ammoniak spalten in der Hitze alles Jod ab. Die alkoholische Lösung lässt sich gut mit Thiosulfatlösung titiren.



Chlorjod und Trimethylphenylammoniumjodid.

Versetzt man die wässrige Lösung von 1 Molekül Trimethylphenylammoniumjodid mit 1 Molekül Chlorjod in salzsaurer Lösung, so scheiden sich nach einander zwei Körper aus, von denen der erste dunkelbraun gefärbt ist, während der zweite aus gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Der Verlauf der Reaction wird durch folgende zwei Gleichungen veranschaulicht:



Es wird also in erster Phase das Chlor des Chlorjods gegen das Jod des Trimethylphenylammoniumjodids ausgetauscht unter Bildung eines Perjodids. Auf weiteren Zusatz von Chlorjod fällt das nebenbei gebildete Chlorid der quaternären Base als Chlorjodidverbindung aus. Das zuerst entstehende

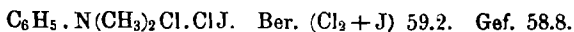
Trimethylphenylammonium-Perjodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{J} \cdot \text{J}_2$, ist schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in rothbraunen, kupferglänzenden Nadeln vom Schmp. 116°. Es ist identisch mit dem von Dafert¹⁾ durch Addition von Jod an Trimethylphenylammoniumjodid erhaltenen Perjodid. Das in zweiter Linie gebildete

¹⁾ Monatsh. d. Chemie 4, 496.

Trimethylphenylammonium-Dichlorjodid,

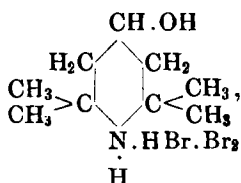


ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen gelben Nadeln, die bei 118° schmelzen.

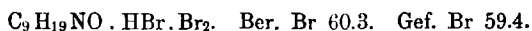


An der Luft hält sich der Körper unverändert, verliert jedoch beim Kochen mit Wasser Jod. Verdünnte Natronlauge spaltet Chlor ab unter Bildung von unterchlorigsaurem Natrium und Rückbildung des Trimethylphenylammoniumjodids. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt das Perhaloïd wieder aus. Verreibt man eine Portion desselben mit wässrigem Ammoniak, so bildet sich ein schwarzer Körper, der, getrocknet, ungemein leicht explodirt und jodhaltig ist. Im Filtrate davon lässt sich Chlor nachweisen. Wird die Verbindung mit Salzsäure gelinde erwärmt, so geht sie in Lösung und beim Erkalten krystallisirt das ursprüngliche Dichlorjodid aus. Die Reaction zwischen letzterem und Ammoniak scheint in der Weise zu verlaufen, dass sich ein Ammoniakrest gegen Chlor austauscht und ein Derivat des Jodstickstoffs entsteht.

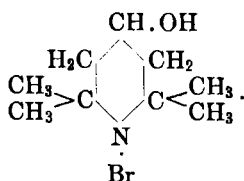
Perbromtriacetonalckaminbromhydrat,



wird beim Vermischen der Componenten in der Kälte als orangeroth, krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich bei 160° zersetzt. Beim Digeriren mit verdünnter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, sowie beim Kochen mit Wasser verliert er das addirte Brom. Dasselbe findet auch statt bei längerem Liegen der trocknen Substanz an der Luft. Das Perbromid ist in Chloroform etwas löslich und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen Nadeln. Auch hier ergab die Brombestimmung einen zu niedrigen Werth.



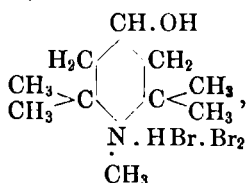
Schüttelt man den frisch gefällten Körper mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, so wird die secundäre Base am Stickstoff substituirt und es bildet sich

N-Bromtriacetonalkamin,

Dasselbe ist in geringen Mengen in heissem Wasser löslich, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Aus heisser Ligroinlösung krystallisirt es in langen, mattgelben Nadeln vom Schmp. 101°. Aus Jodkaliumlösung scheidet es momentan Jod ab und beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren verliert es sein Brom.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO.Br}$. Ber. Br 33.89. Gef. Br 33.73.

Man erhält das *N*-Bromtriacetonalkamin entsprechend dem von Pauly beschriebenen Verfahren zur Darstellung von *N*-Bromtriacetonamin auch, wenn man Brom auf die freie Base einwirken lässt. Nebenher entsteht das Perbromtriacetonalkaminbromhydrat.

Perbrom-*N*-Methyltriacetonalkaminbromhydrat,

entsteht in derselben Weise wie das Perbromid des Triacetonalkaminbromhydrats und ist diesem in seinem Verhalten durchaus ähnlich. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform und krystallisirt beim Verdunsten derselben in Form kleiner Nadeln vom Schmp. 145°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO.HBr.Br}_2$. Ber. Br 58.2. Gef. Br 57.12.

Digerirt man das Perbromid mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, so erhält man einen bromhaltigen Körper vom Schmp. 67.5°, der aus Ligroin in gelben Nadeln krystallisirt. Mit der Untersuchung desselben bin ich noch beschäftigt.

Basel, Laboratorium des Prof. Dr. R. Nietzki.