

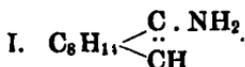
63. P. Duden: Ueber die Benzolsulfamide primärer Basen und die Benutzung der Hinsberg'schen Reaction zu Constitutionsbestimmungen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

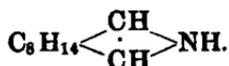
(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor mehreren Jahren hat bekanntlich Hinsberg¹⁾ das Benzolsulfochlorid als geeignetes Reagens zur Unterscheidung und Trennung von primären, secundären und tertiären Basen empfohlen und an einigen Beispielen selbst die Brauchbarkeit dieser Methode gezeigt. Sie beruht darauf, dass die Sulfamide primärer Basen in Folge ihrer sauren Natur alkalilöslich sind, während die der secundären Basen neutralen Charakter zeigen und die tertiären Basen von dem Säurechlorid überhaupt nicht angegriffen werden. Das Verfahren ist wohl hier und da zur Trennung vorgeschlagen und benutzt, zur Diagnose einer Base aber wohl nur vereinzelt angewandt worden, da wir im Allgemeinen bequemere und vielseitiger erprobte Reagentien (Jodmethyl, salpetrige Säure u. s. f.) für diesen Zweck besitzen.

Im letzten Sommer wurde ich veranlasst, das Benzolsulfochlorid zu benutzen, um zu entscheiden, ob eine Base der Camphergruppe, das Camphenamin (vgl. die nächste Abhandlung), als primäre oder secundäre Base anzusprechen sei. Dieser Verbindung kommt nach ihrem gesammten Verhalten die folgende Constitutionsformel zu:



Da aber ihre Zersetzung mit salpetriger Säure einen, wie hier nicht näher erörtert werden soll, abnormen Verlauf nimmt, so zog ich in Erwägung, ob nicht das Stickstoffatom der Base mit zwei Kohlenstoffatomen in Bindung stehe, d. h. eine leicht aufspaltbare cyclische Iminbase vorliege:



Nach der experimentellen Prüfung ist dies nicht der Fall. Die Base liefert zwar ein Benzolsulfamid, das schon bei der Darstellung sich als unlöslich in verdünntem Alkali erweist, doch waren andere Beobachtungen nur mit Formel I in Einklang zu bringen.

Der Unterschied im chemischen Charakter des Benzolsulfocamphenamids und eines alkalilöslichen Benzolsulfamids, z. B. des Benzolsulfoäthylamids, ergibt sich aus folgenden Versuchen:

¹⁾ Diese Berichte 23, 2961 und Ann. d. Chem. 265, 180.

$\frac{1}{100}$ Mol.-Gew. des Sulfamids wurde in 20 com Aether gelöst und mit der angegebenen Menge Natronlauge durchgeschüttelt; schliesslich wurde der trockne alkalifreie Aetherrückstand sowie das aus der Lauge wieder ausgefällte Sulfamid gewogen.

Versuch No.		alkalilöslich	alkalilunlöslich
1 Mol. <i>n</i> -NaOH.	1. Aethylamid	82 pCt.	17 pCt.
	2. Camphenamid	—	99 »
3 Mol. <i>n</i> -NaOH.	3. Aethylamid	94 »	5.5 »
	4. Camphenamid	unwägbar Spur	99 »

Zur Erklärung der Unlöslichkeit des Camphenaminderivats in verdünntem Alkali schien mir zunächst die Annahme erlaubt, dass die Base in einer tautomeren Nebenform als secundäre Verbindung reagiren könne:



Mit dieser Auffassung stand andererseits in bestem Einklang, dass das Camphenaminsulfamid durch starkes Alkali in ein Natriumsalz verwandelt wird, denn es war zu erwarten, dass die Form II durch Umstellung eines Wasserstoffatoms relativ leicht in die Form I überzuführen war, deren Benzolsulfamid sauer sein musste.

Diese Versuche waren abgeschlossen, als im November vorigen Jahres im Chemischen Centralblatt¹⁾ die Arbeit eines russischen Forschers, W. Ssolonina, wiedergegeben wurde, der gelegentlich der Darstellung zahlreicher Benzolsulfamide die entsprechenden Abkömmlinge einiger zweifellos primärer Basen alkalilunlöslich gefunden hatte. Dies veranlasste mich, diese Sulfamide mit den oben genannten näher zu vergleichen.

Es ergab sich, dass diese Verbindungen, das Benzolsulfoheptylamid und das Benzolsulfocamphylamid, allerdings mässig starkem Alkali gegenüber völlig oder so gut wie völlig indifferent sind, dass starke Lauge sie aber in feste, schön krystallisirte Natriumsalze überführt. Diese letztere Thatsache ist durch eine im vorletzten Heft der Berichte erschienene Notiz von W. Marckwald²⁾ bereits für das Heptylamin richtig gestellt worden. Aus seiner kurzen Beschreibung ist indess kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Heptyl- und dem Aethyl-Sulfamid zu ersehen. Das Natriumsalz des Heptylamids wird durch Wasser *»theilweise hydrolytisch gespalten. Diese Eigenschaft theilt es mit den Alkalisalzen aller Sulfamide, denn aus einer überschüssiges Alkali enthaltenden Auflösung von Benzolsulfoäthylamid kann man durch Aether einen Theil des Amides ausziehen.«*

¹⁾ Chem. Centralbl. 1899, II, 867.

²⁾ Diese Berichte 32, 3512.

So principiell richtig diese Angaben Marckwald's auch sind, so verdient meines Erachtens zur Beurtheilung der Verhältnisse doch hervorgehoben zu werden, dass der *graduelle* Unterschied zwischen dem leicht alkalilöslichen Sulfoäthylamid einerseits und der entsprechenden Camphen-, Heptyl- und Camphyl-Verbindung andererseits derart ist, dass die Verhältnisse sich praktisch geradezu umkehren.

Es geht dies aus folgenden vergleichenden Versuchen hervor:

$\frac{1}{100}$ Mol.-Gew. des Sulfamids wurde, wie oben für das Benzolsulfo-camphenamid angegeben, zuerst mit Alkali, dann mit Aether durchgeschüttelt und der alkalilösliche, sowie der alkalionlösliche Theil bestimmt. In allen Fällen überzeugte ich mich, dass das zur Wägung gelangende Sulfamid alkalifrei war. Die Versuche, bei denen das Sulfamid sich als fast quantitativ alkalionlöslich erwies (No. 6, 7, 9, 10, 12) wurden, um die durch Ausschütteln mit Aether hervorgerufene Veränderung des ursprünglichen Gleichgewichtszustandes auszuschalten, auch ohne Aether ausgeführt. Das Resultat war für chemische Zwecke das gleiche, nur die Wägungen naturgemäss ungenauer.

	Versuch No.	alkalilöslich	alkalionlöslich
1 Mol. <i>n</i> -NaOH.	5. Aethylamid	82 pCt.	17 pCt.
	6. Heptylamid	—	100 »
	7. Camphylamid		
3 Mol. <i>n</i> -NaOH.	8. Aethylamid	94 »	5.5 »
	9. Heptylamid	unwägbar	98 »
	10. Camphylamid		
10 Mol. NaOH in 11-procentiger Lösung.	11. Aethylamid	98 pCt.	2.5 »
	12. Heptylamid	Spuren	98 »
	13. Camphylamid	ohne Aether: allmächtig quantitative Abscheidung des schwerlöslichen Natriumsalzes	mit Aether: das Sulfamid wird annähernd quantitativ regenerirt (s. unten)
10 Mol. NaOH in 20-procentiger Lösung.	14. Aethylamid	100 pCt.	Spuren
	15. Heptylamid	annähernd quantitative Bildung des Natriumsalzes, das der Lauge durch den feuchten Aether vollständig entzogen wird	—
	16. Camphylamid	mit und ohne Aether: annähernd quantitative Bildung des Natriumsalzes.	

Das Gleichgewicht zwischen Natriumsalz und hydrolytisch gespaltenem Antheil (freiem Sulfamid), das sich beim Lösen der Sulfamide in Natronlauge herstellt, ist also bei dem Aethylaminderivat einerseits und den beiden kohlenstoffreicheren Aminbasen andererseits derart verschieden, dass Ersteres schon von Normal-Natronlauge fast quantitativ in das Natriumsalz verwandelt wird, während bei den Sulfamiden letzterer Basen erst bei Anwendung von ganz erheblich stärkerer Lauge die Salzbildung einen für chemische Zwecke zu berücksichtigenden Betrag überschreitet. Diese Verbindungen, die man einem starken Ueberschuss von 11-procentiger Lauge durch einmaliges Ausschütteln mit Aether völlig entziehen kann, wird man praktisch als nahezu indifferent bezeichnen dürfen, im Gegensatz zu den erheblich stärker sauren Benzolsulfamiden des Methylamins, Anilins u. s. w.

Dieser für die Erkennung und Trennung primärer und secundärer Basen sehr wesentliche graduelle Unterschied im Säurecharakter der Benzolsulfamide dürfte wohl auf die verschiedene Basicität der betreffenden Alkylamine zurückzuführen sein. Quantitative Messungen durch Leitfähigkeitsbestimmungen u. s. f. liegen meines Wissens über dieselben nicht vor. Nur die Glieder bis C_3 sind von Ostwald¹⁾ gemessen worden, und von einzelnen kohlenstoffreicheren, wie C_{17} , ist auf chemischem Wege erwiesen worden, dass die basische Natur jedenfalls keine Abschwächung zeigt. Berücksichtigt man aber, dass in den den Aminbasen correspondirenden Carbonsäuren das kohlenstoffreichere Alkyl die Stärke der Säure stark abschwächt, so wäre dem analog für die kohlenstoffreicheren Alkylamine ein Anwachsen der Basicität gegenüber dem Methylamin zu erwarten. Dies würde weiter zur Folge haben, dass die entsprechenden Sulfamide neutralen oder fast neutralen Charakter besitzen.

Für das Camphenamin bleibt noch die Möglichkeit einer Umstellung zur tautomeren Nebenform (s. oben) bestehen, doch scheint diese Annahme jetzt weniger begründet als früher, wo schwer alkalilösliche Sulfamide der primären gesättigten Basen nicht bekannt waren.

Von vornherein schien auch die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass diese schwer alkalilöslichen Benzolsulfamide »Pseudosäuren« seien und erst durch starkes Alkali in die acide Form übergeführt werden.



doch hat die experimentelle Prüfung bisher keine Anhaltspunkte dafür ergeben, dass diese beiden Formen existenzfähig sind.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 359.

Durch das geschilderte Verhalten der Benzolsulfamide des Camphenamins, des Heptylamins und des Camphylamins verliert meiner Ansicht nach die Hinsberg'sche Methode sehr an Werth für die Diagnostik primärer und secundärer Basen. Denn wenn es Benzolsulfamide primärer Basen giebt, deren Natriumsalze noch in 14-procentiger überschüssiger Natronlauge¹⁾ so weitgehend dissociirt sind, dass man das Sulfamid quantitativ mit Aether ausziehen kann, so erscheint es sehr wohl möglich, dass in anderen Fällen überhaupt keine Salzbildung mit wässrigem Alkali mehr eintritt. Es dürfte in solchen zweifelhaften Fällen die Bestimmung der Constitution der Base durch das Jodmethylat oder andere geeignete Derivate zuverlässiger sein.

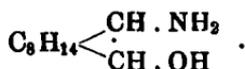
Hrn. Robertson bin ich für seine Mithülfe bei diesen Versuchen besten Dank schuldig.

64. P. Duden und A. E. Macintyre: Ueber das Vinylamin der Camphergruppe.

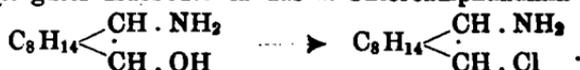
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

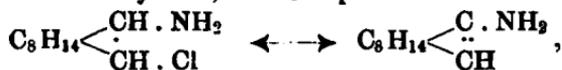
Vor einiger Zeit haben wir in diesen Berichten eine Alkoholbase des Camphers, das Amidoborneol, beschrieben. Diese Verbindung ist das Reductionsproduct des Amidocamphers und es kommt ihr die nachstehende Constitutionsformel zu:



Die Versuche, die Base durch wasserentziehende Mittel in die Vinylverbindung zu verwandeln, hatten zunächst ein wenig günstiges Resultat, bis wir in dem Ersatz von Hydroxyl durch Chlor einen geeigneten Weg für diesen Zweck fanden. Durch Phosphorpentachlorid lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur das Amidoborneol mit guter Ausbeute in das *m*-Chlorcamphanamin überführen:



Diese Base ist ein Analogon des Gabriel'schen Chloräthylamins. Wie dieses verwandelt sie sich beim Uebergiessen mit Natronlauge in die Vinylbase, das Camphenamin:



und dieses Vinylamin der Camphergruppe nimmt ebenso leicht wieder Salzsäure auf und regenerirt die gesättigte chlorhaltige Base.

¹⁾ Der Versuch ist in die obigen Tabellen nicht mit aufgenommen worden.