

Methode von Baumann und Schotten, als auch durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid in der Wärme versucht, jedoch konnten bis jetzt diese Derivate in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden.

Lemberg, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

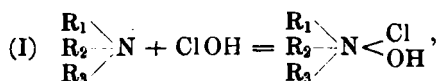
258. Richard Willstätter und Fritz Iglauer: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juni.)

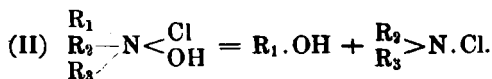
Das uns heute zugegangene Heft 9 der »Berichte« enthält eine sehr interessante Abhandlung von J. v. Braun¹⁾, welche in umfassenden Versuchen über die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine eine Umwandlung der Letzteren in Derivate secundärer Basen verfolgt; im Besonderen reagiren offene Amine unter glatter Bildung von disubstituirten Cyanamiden und Bromalkylen. Eine ganz ähnliche Reaction, welche gleichfalls tertiäre in secundäre Basen überzuführen gestattet, haben wir bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine beobachtet; wir möchten uns nun durch die vorläufige Veröffentlichung unserer, leider noch durchaus unfertigen Versuche die Möglichkeit sichern, die Reaction gründlicher und in weiterer Ausdehnung zu verfolgen, soweit dies ohne eine Berührung mit dem Arbeitsfeld des Hrn. v. Braun möglich ist.

Unterchlorige Säure wirkt auf tertiäre Basen heftig ein unter Abtrennung eines Alkyls und Bildung von dialkylierten Stickstoffchloriden oder Iminchloriden, die mit den Producten der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf secundäre Amine identisch sind und die sich leicht und glatt durch Reduction in secundäre Basen umwandeln lassen. Wiewohl sich Zwischenproducte dieser Reaction — Verbindungen mit fünfwerthigem Stickstoff — nicht fassen liessen, liegt es nahe, anzunehmen, dass in der ersten Phase der Reaction unterchlorige Säure an das tertiäre Amin addirt wird:



¹⁾ Diese Berichte 33, 1438.

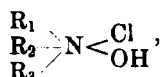
und dass weiterhin die Ammoniumverbindung, welche zwei negative Substituenten enthält¹⁾, alsbald in der zweiten Phase unter Abspaltung eines Alkohols und Bildung des Iminchlorids zerfällt:



Diese Erklärung entspricht genau der Annahme v. Braun's, dessen Versuche zur Isolirung des Zwischenproducts, $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \searrow \\ N < \begin{array}{l} Br \\ CN \end{array} \\ R_3 \nearrow \end{array}$,

allerdings ebenfalls erfolglos blieben. Auf die Labilität des Additionsproductes von unterchloriger Säure deutet die Beobachtung hin, dass auch bei Anwendung von weniger als der molekularen Menge unterchloriger Säure Abscheidung des Stickstoffchlorids erfolgt.

Es sind indessen Beobachtungen bekannt, welche in scharfem Widerspruch zu der Annahme derartig unbeständiger Hydroxydchloride stehen, und in diesem Punkte sind wir auch anderer Ansicht als v. Braun²⁾. Wohl sind nach den Untersuchungen von E. Bamberger und F. Tschirner³⁾ die Additionsproducte von schwefliger Säure, salpetriger Säure, Formaldehyd und Jodmethyl an Dimethylanilinoxyd durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, allein andere Additionsproducte von Aminoxyden, und zwar besonders die halogenwasserstoffsauren Salze, welche bis jetzt formulirt werden:



zeigen eine ausserordentliche Beständigkeit.

Es sei beispielsweise erinnert an die Eigenschaften der Salze von Alkylpiperidinoxyden nach den Untersuchungen von R. Wolfenstein und seinen Mitarbeitern⁴⁾, von Dialkylanilinoxyden nach E. Bamberger und F. Tschirner⁵⁾ und von Trimethylhydroxylamin nach A. Hantzsch und W. Hilland⁶⁾. Schon G. Merling⁷⁾ hatte ge-

¹⁾ Ueber die Unbeständigkeit solcher fünfwerthiger Stickstoffverbindungen mit zwei negativen Radicalen cfr. E. Wedekind: Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs (Leipzig 1899), S. 109. und A. Lachman, diese Berichte 33, 1037.

²⁾ cfr. l. c. S. 1444 ff.

³⁾ Diese Berichte 32, 1882.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1553; 32, 2507.

⁵⁾ Diese Berichte 32, 342.

⁶⁾ Diese Berichte 31, 2058; cfr. Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. 69, 839 u. 75, 792. Ferner A. Lachman, diese Berichte 33, 1022; hinsichtlich einer Erklärung für die Existenz der isomeren Triäthylaminoxyde, sei auf die Fussnote 2, S. 1638, hingewiesen.

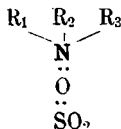
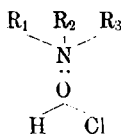
⁷⁾ Diese Berichte 25, 3123.

zeigt, dass die Producte der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf *N*-Methylpiperidin und Tropidin (gerade dieser Fall ist von Interesse für den Vergleich mit unserer Beobachtung) durch Erhitzen mit Salzsäure auf über 140° keine Veränderung erleiden, und bei höherem Erhitzen mit Salzsäure wird nach W. Wernick und R. Wolfenstein¹⁾ nur der Sauerstoff abgespalten. Von der Vollendung unserer Versuche erhoffen wir eine Aufklärung über diesen Widerspruch zwischen dem Verhalten der tertiären Basen gegen unterchlorige Säure und den Angaben über die Derivate der Aminoxyde²⁾.

Die Einwirkung der unterchlorigen Säure haben wir zu untersuchen begonnen bei tertiären, aliphatischen Basen, bei cyclischen Basen (*N*-Methylpiperidin, Tropan, Tropidin) und bei aromatischen Aminen; das Dimethylanilin liefert ein stechend riechendes, unbeständiges Oel, wahrscheinlich Methylphenylchlorstickstoff, welcher sich rasch durch Wanderung des Halogens in den Kern umwandelt, wie dies nach den eingehenden Untersuchungen von F. D. Chattaway und K. J. P. Orton³⁾ über halogensubstituirte Anilide zu erwarten war. Die v. Braun'sche Reaction und unser Versuch schliessen sich hinsichtlich des Dialkylanilins eng an die Beobachtung von W. Städel⁴⁾ über die Einwirkung von Acetylbromid auf Dimethylanilin an. Ausführlichere Angaben seien zunächst nur mitgetheilt über

¹⁾ Diese Berichte 31, 1553.

²⁾ Nicht unmöglich ist es, dass die unterchlorige Säure auf die Additionsproducte $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} N \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ oxydierend einwirkt, weit wahrscheinlicher erscheint es mir indessen auf Grund unserer Versuche, dass den Derivaten der Aminoxyde eine andere Constitution zukommt, dass nämlich in diesen Verbindungen nicht die Stickstoffsauerstoffdoppelbindung der Angriffspunkt bei den Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den 4-werthigen Zustand übergeht. (Man vergl. hierzu die Versuche von J. N. Collie und Th. Tickle (Journ. Chem. Soc. 75, 710) und die Arbeiten von F. Kehrman, diese Berichte 32, 2601). Den Hydroxylamindoppelsalzen und Derivaten der Aminoxyde wären nach dieser Auffassung Formeln zuzuschreiben, wie die folgenden:



Willstätter.

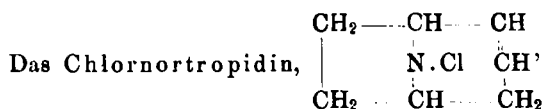
³⁾ Diese Berichte 32, 3573.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1947.

die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropidin.

Dieser Versuch wurde in der nämlichen Absicht unternommen, welche Merling zur Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd geführt hat, nämlich um Tropidin in Tropin überzuführen; es zeigte sich aber, dass das Reagens ungleich leichter auf den Stickstoffcomplex einwirkt als auf die Kohlenstoffdoppelbindung. A. Einhorn¹⁾ hat vor längerer Zeit bereits die Reaction von unterchloriger Säure mit Tropidin zu studiren begonnen; dem von ihm beobachteten Reactionsproduct, welchem die Formel $C_8H_{13}N(HOCl)_2$ zugeschrieben wurde und das vermuthlich durch einen Ueberschuss von unterchloriger Säure entstanden war, sind wir noch nicht begegnet²⁾.

Wenn man Tropidin in eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure einträgt, so findet unter lebhafter Erwärmung die Abscheidung eines zu Boden sinkenden Oeles statt, und die Umwandlung ist nach kurzem Schütteln vollendet; die Menge des Products betrug bei Anwendung von 2—3 Mol.-Gew. $ClOH$ mehr als 75 pCt. der angewandten Base; wir sind aber über die geeigneten Mengenverhältnisse noch nicht im Klaren. Das Reactionsproduct wurde durch Ausäthern isolirt, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum eingedunstet. Das hinterbleibende, schwach gelbliche Oel (Chlorgehalt 26.09 und 26.58 pCt.) konnte zur Umwandlung in die secundäre Base direct Anwendung finden, wurde aber für die Analyse unter vermindertem Druck destillirt.



siedet unter 15 mm Druck bei 79—80° (Therm. i. D. bis 20°) und zwar destillirt es in der Hauptmenge unzersetzt; zum Schluss aber tritt, wenn man nicht vor dem Uebergehen der letzten Antheile die Destillation unterbricht, explosionsartige Zersetzung ein. Das Destillat, ein farbloses Oel von stechendem, die Schleimhäute reizenden Geruch, ist nun leichter als Wasser; beim Aufbewahren, auch im verschlossenen Gefäss, beginnt es langsam sich zu zersetzen.

0.1806 g Sbst.: 0.1791 AgCl.

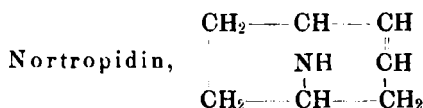
$C_7H_{10}NCl$. Ber. Cl 24.69. Gef. Cl 24.52.

Das Aminchlorid ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und nicht löslich in Wasser, dagegen löst es sich in einem Ueberschuss verdünnter Mineralsäuren und wird durch Zusatz von Ammoniumsulfat

¹⁾ Diese Berichte 32, 2889.

²⁾ Aus Tropin erhielten A. Einhorn und L. Fischer (diese Berichte 25, 1319) eine Substanz von der Zusammensetzung $C_7H_9NCl_2O$, die wir nach der Beschreibung für ein Iminchlorid halten.

unverändert wieder abgeschieden; es besitzt also die Eigenschaften einer sehr schwachen Base. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure bildet es eine feste weisse Ausscheidung, die sich unter Erwärmung rasch auflöst; die Lösung enthält die Substanz nicht mehr in unverändertem Zustand. Beim Erhitzen im Reagirrohr verflüchtigt sich ein Theil des Körpers unersetzt, dann erfolgt stürmische Zersetzung unter Bildung eines kohligen Rückstands. Beim Behandeln mit beliebigen Reductionsmitteln, z. B. mit Zinkstaub und Wasser, Natriumamalgam, sogar mit Bisulfitlösung, vertauscht das Stickstoffchlorid sein Halogen gegen Wasserstoff und geht quantitativ über in



In der Gruppe des Atropins und Cocaïns sind bisher drei Methoden für die Entmethylierung angewandt worden: beim Tropan von A. Ladenburg¹⁾ die trockne Destillation des Chlorhydrats, die Oxydation mit Kaliumpermanganat zuerst von G. Merling²⁾ beim Tropin, neuerdings von G. Ciamician und P. Silber³⁾ hohes Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Während die beiden letzteren Methoden beim Tropidin nicht anwendbar sind, würde die erste keine reine entmethylierte Base liefern; so mag die Anwendung der unterchlorigen Säure in manchen Fällen bei der Untersuchung von Alkaloiden zweckdienlich sein.

Das Nortropidin siedet völlig constant bei 160° (corr.), mithin etwas niedriger als Tropidin.

0.3345 g Sbst.: 0.9409 g CO₂, 0.3019 g H₂O. — 0.2392 g Sbst.: 26.8 ccm N (10°, 715 mm).

C₇H₁₁N. Ber. C 77.06, H 10.09, N 12.84.

Gef. » 76.71, » 10.03, » 12.61.

Vom Tropidin, das sich in heissem Wasser schwer löst, unterscheidet es sich charakteristisch dadurch, dass es mit Wasser bei jeder Temperatur mischbar ist. Es wird aus trockner ätherischer Lösung durch Kohlensäure als Carbonat in Form feiner weisser Nadeln ausgefällt; es bildet ein gut krystallisirendes Nitrosamin, ein schwer lösliches Pikrat und ein ziemlich schwer lösliches, schön krystallisirendes Platindoppelsalz.

Reaction mit Tropan und N-Methylpiperidin.

Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropan entsteht ein dem oben beschriebenen sehr ähnliches Iminchlorid, welches

¹⁾ Diese Berichte 20, 1647.

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 340.

³⁾ Diese Berichte 27, 2851 und 29, 484.

bei der Reduction Nortropan (Norhydrotropidin) lieferte; die Base wurde zur Charakterisirung in ihr Carbat, in das Chlorhydrat, (Schmp. 280°) und in das Nitrosamin übergeführt, welches aus heissem Wasser in federfahnenartig gruppirten Prismen vom Schmp. 135° krystallisirte. (Schmelzpunkt nach A. Ladenburg¹⁾ 116—117°, nach G. Ciamician und P. Silber²⁾ 139°.) Auf gleiche Weise liefert *N*-Methylpiperidin den »Piperylenchlorstickstoff«, welchen O. Bally³⁾, sowie E. Lellmann und W. Geller⁴⁾ bei der Einwirkung von Chlor bezw. Hypochlorit auf Piperidin erhalten haben; der von diesen Autoren gegebenen Beschreibung haben wir nichts beizufügen.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit beabsichtigen wir, das Nicotin in den Bereich der Versuche zu ziehen.

259. Einar Billmann: Ueber die Einwirkung von Allylalkohol und Aethylen auf Mercurisalze.

(Eingegangen am 26. Mai.)

Durch die Mittheilungen von K. A. Hofmann und Julius Sand⁵⁾ im letzten Hefte dieser Berichte, werde ich veranlasst, die Resultate einiger Untersuchungen, mit denen ich in der letzten Zeit beschäftigt bin, schon jetzt zu veröffentlichen. Dieselben stimmen in verschiedenen Punkten mit den Beobachtungen der HHrn. Hofmann und Sand nicht überein.

Als ich vor ungefähr 2 Jahren mit einer Prüfung der Darstellungsweisen der Acrylsäure beschäftigt war und in der Bildung von Mercuroacrylat ein empfindliches Reagens auf Acrylsäure fand, bemerkte ich, dass bei Zusatz von Mercuronitrat zu einer Lösung, die Allylalkohol enthielt, metallisches Quecksilber ausgeschieden wurde. Das klare Filtrat davon gab nun bei Zusatz von Allylalkohol keine Quecksilberausscheidung mehr, mit Salzsäure dagegen einen weissen Niederschlag, welcher kein Calomel war, da er sich in Natronlauge und in Ammoniak löste und in diesen Lösungen mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag gab. Eine vorläufige Untersuchung der Sache ergab das Resultat, dass Allylalkohol mit Mercurisalzen Verbindungen von ähnlicher Beschaffenheit bildet, natürlich ohne dass dabei eine Ausscheidung von Quecksilber stattfindet. Erst in diesem Frühjahr hatte ich die Gelegenheit, diese Ver-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1649.

²⁾ Diese Berichte 29, 484.

³⁾ Diese Berichte 21, 1772.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 1922.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1340. 1353. 1358.