

588. O. Hinsberg: Zur Diagnose der primären und secundären Aminbasen.

(Eingeg. am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Jahre 1890¹⁾ veröffentlichte ich ein Verfahren zur Trennung und zum Nachweis primärer, secundärer und tertiärer organischer Basen, welches im Wesentlichen darauf beruht, dass die beim Schütteln der Amine mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge entstehenden Benzolsulfamide alkalilöslich sind, falls ein primäres, alkalilöslich, falls ein secundäres Amin vorliegt, während tertiäres Amin überhaupt nicht mit dem Säurechlorid reagirt.

Die Methode versagte damals bei keiner der untersuchten Basen und gab daher nicht zu Bedenken Anlass. Neuere, eingehendere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass sie an verschiedenen Unvollkommenheiten leidet.

So entstehen nach Solonina²⁾ beim Schütteln einiger primärer Amine mit Benzol oder Toluolsulfochlorid und Natronlauge — und zwar wenn letzteres Reagens in geringem, ersteres in grossem Ueberschuss angewendet wird — neben den normalen Monobenzolsulfonamiden kleine Mengen anormaler Dibenzolsulfonamide, welche in Alkali unlöslich sind und daher die Anwesenheit secundärer Basen vortäuschen können. Als Basen, welche geeignet erscheinen, in dieser Weise anormal zu reagiren, führt Solonina Benzylamin, Isobutylamin, *n*-Butylamin, Isoamylamin, Anilin, *m*-Xylidin, *n*-Heptylamin an; von anderer Seite wurde *as*-Methylphenylhydrazin hinzugefügt³⁾.

Es lässt sich leicht nachweisen, dass diese und ähnliche Basen unter geeigneten Bedingungen nur die normalen Monobenzolsulfonamide liefern; ich werde später eingehend hierüber Mittheilung machen. Hier sei nur erwähnt, dass sich das Ziel unter Benutzung zweier Umstände erreichen lässt. Einmal geben die hier in Frage kommenden Basen beim Schütteln mit viel concentrirter Kalilauge (15 ccm 25-procentiger Kalilauge auf 1 g Base) und Benzolsulfochlorid (1 $\frac{1}{2}$ — 2 Mol. Gew.) entweder gar kein oder nur ganz geringe Mengen alkalilöslichen Productes⁴⁾ und weiter gehen anormal gebildete

¹⁾ Diese Berichte 23, 2962.

²⁾ Centralblatt 1897 (II), 848; 1899 (II), 867.

³⁾ Bamberger, diese Berichte 32, 1804.

⁴⁾ Mit Ausnahme von *as*-Methylphenylhydrazin; dasselbe verhält sich — wahrscheinlich mit den Homologen — auch bei Gegenwart starker Kalilauge anormal.

Dibenzolsulfonamide beim Kochen mit starker (25—30-procentiger) Kalilauge anscheinend allgemein in die Monobenzolsulfamide über¹⁾.

Eine zweite Unvollkommenheit der Benzolsulfochloridmethode ist gleichfalls von Solonina aufgedeckt worden. Dieselbe basirt auf dem Umstande, dass die Benzolsulfamide der primären fetten, sowie der hydrirten, cyclischen Basen etwa von C₇ an, in überschüssiger Lauge unlösliche, durch Wasser zerlegbare Alkali-Salze geben.

Die Methode verliert durch dieses Verhalten offenbar an praktischem Werth, denn die eben definirten Alkalisalze müssen, da sie nicht ohne Weiteres an ihrer Löslichkeit erkannt werden können, in fester Form dargestellt und analysirt werden²⁾; eine immerhin zeitraubende und nicht ganz einfache Operation.

Ich habe mich daher bemüht, die Benzolsulfochloridmethode durch Modification der Reagentien in dieser Richtung zu verbessern, und glaube im β -Anthrachinonsulfochlorid³⁾ ein Reagens gefunden zu haben, welches auch die Diagnose höherer fetter und hydrocyclischer Basen mit Leichtigkeit ermöglicht.

Das dabei eingeschlagene Verfahren ist folgendes: Etwa 0.1 g der zu prüfenden Base (oder eines Salzes) werden mit 5 ccm 5-procentiger Natronlauge übergossen. In die kalte Flüssigkeit trägt man 1½ Mol.-Gew. fein vertheilten Anthrachinonsulfochlorids⁴⁾ ein, sorgt durch Verreiben mit einem Glasstabe für möglichst gleichmässige Vertheilung des sich leicht zusammenballenden Chlorids in der Flüssigkeit und schüttelt dann 2—3 Minuten lang kräftig durch. Darauf erhitzt man vorsichtig zum Sieden, um das überschüssig zugesetzte Chlorid in anthrachinonsulfosaures Natrium umzuwandeln, kühlt auf Zimmertemperatur ab, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtrirt das gebildete Anthrachinonsulfamid ab. Dasselbe wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es gefärbt ist, was auf Verunreinigungen der angewandten Base hindeutet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ein Theil (etwa 0.05 g) des direct oder durch Krystallisation erhaltenen Productes wird, ev. noch feucht, in der eben zureichenden Menge heissen Alkohols gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man nun zu der noch warmen Flüssigkeit einen halben Cubikcentimeter 25-procentiger Kalilauge, so bleibt die Färbung unverändert, falls ein secundäres Amin zur

¹⁾ Hr. W. Marckwald war so liebenswürdig, mich brieflich auf diesen Umstand aufmerksam zu machen.

²⁾ Vergl. Marckwald, diese Berichte 32, 3512.

³⁾ Houll, diese Berichte 13, 692.

⁴⁾ Am besten erhalten durch Fällen einer Eisessiglösung des Chlorids mit Wasser.

Anwendung kam; beim Abkühlen und Zusatz von mehr Kalilauge wird das vorhandene Sulfamid zum Theil krystallinisch ausgefällt. Liegt ein primäres Amin zu Grunde, so färbt sich die Flüssigkeit dagegen unter Salzbildung intensiv gelb bis gelbroth¹⁾.

Die Methode ermöglicht also die Unterscheidung der primären und secundären Basen durch eine Farbenreaction; dass die tertiären Basen überhaupt nicht mit dem Anthrachinonsulfochlorid reagieren, braucht kaum erwähnt zu werden.

Ueber die Brauchbarkeit des Verfahrens bei primären und secundären Aminen liegen bisher folgende Versuche vor. Es geben nach dem Schütteln mit Anthrachinonsulfochlorid und Natronlauge und darauf folgender Behandlung mit Alkohol und Kalilauge keine Färbung:

Diäthylamin,
Diamylamin,
Monomethylanilin,
Piperidin.

Dagegen färbten sich:

Aethylamin	gelb
Amylamin	gelb
Dihydrocarvylamin	gelbroth
Anilin	gelbroth
<i>m</i> -Chloranilin	gelbroth
<i>n</i> -Heptylamin	gelb
Camphylamin	gelbroth
β -Naphthylamin	rothgelb
<i>n</i> -Butylamin	gelb
<i>o</i> -Toluidin	gelbroth
Aethylendiamin	hellgelb
Septdecylamin ²⁾	gelb.

Die Anthrachinonsulfochloridmethode wird wesentlich da anzuwenden sein, wo das Benzolsulfochlorid Schwierigkeiten bereitet, also bei den fetten und hydrocyclischen Basen von der siebenten Kohlenstoffreihe an. Sie eignet sich nur zum Nachweis, nicht zu einer

¹⁾ Zuweilen tritt beim Erwärmen der primären und secundären Anthrachinonsulfamide mit der alkoholischen Kalilauge eine himbeerrothe Färbung auf, welche indess beim Umschütteln verschwindet und somit die wesentlichen Färbungen nicht stört.

²⁾ Die Reactionsbedingungen wurden hier etwas modificirt, indem man 3 cg des umkrystallisirten und getrockneten Sulfamids in möglichst wenig heissen Alkohols auflöste (am besten bleibt noch ein Theil der Substanz ungelöst) und mit $\frac{1}{2}$ ccm 5-procentiger Kalilauge versetzte. — Eine Modification der Reactionsbedingungen wird auch noch bei anderen Basen nöthig werden.

quantitativen Trennung dieser Amine. Auch zu einer Controlle der mit Benzolsulfochlorid erhaltenen Resultate lässt sie sich verwerthen. Uebrigens ist ihre Anwendbarkeit, wie selbstverständlich, ebenfalls beschränkt. So sind gefärbte Basen, Aminosäuren und schwach basische Substanzen, wie Diphenylamin — mit Letzterem reagirt Anthrachinonsulfochlorid nur schwierig — ausgeschlossen.

β - Anthrachinonsulfon-*n*-Heptylamid,
 $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_7H_{15}$.

Die Verbindung entsteht beim Schütteln von 1 g *n*-Heptylamin mit 4 g Anthrachinonsulfochlorid und überschüssiger, verdünnter Natronlauge. Sie wird durch Ansäuern der Reactionsflüssigkeit vollständig ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Kaum gelblich gefärbte Nadelchen, welche sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Chloroform sind. Schmp. 160°. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge färbt sich das Sulfamid, ohne in Lösung zu gehen, durch Salzbildung intensiv gelb.

$C_{21}H_{23}SO_4N$. Ber. N 3.64. Gef. N 4.04.

β - Anthrachinonsulfonmethylanilid,
 $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2 \cdot N \cdot (CH_3) \cdot C_6H_5$.

Bildet sich beim Schütteln von Monomethylanilin mit Anthrachinonsulfochlorid in geringem und verdünnter Natronlauge in beträchtlichem Ueberschuss. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen oder schwach gelblichen Nadelchen vom Schmp. 182°. Mässig löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Wasser.

$C_{21}H_{15}SO_4N$. Ber. N 3.71. Gef. N 3.76.

Den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, welche mir ein grösseres Quantum von anthrachinonsulfosaurem Natrium überliessen, sowie den HHrn. R. Willstätter und G. S. Turpin, welche mich durch Ueberlassung werthvoller Präparate von Dihydrocarvylamin resp. Septdecylamin unterstützten, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Freiburg i. B. Universitätslaboratorium, medicin. Abtheilung.