

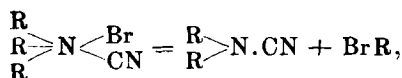
**393. J. v. Braun: Verhalten tertiärer Stickstoffderivate mit einem negativen Rest gegen Bromcyan.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Mitbearbeitet von R. Schwarz und E. Röver.)

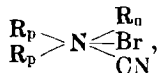
(Eingegangen am 8. Juni 1903.)

Für die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Basen habe ich wahrscheinlich gemacht<sup>1)</sup>, dass diese Einwirkung in erster Linie in einer Addition des Bromcyans an die Base, in zweiter in einer darauffolgenden Spaltung der mit zwei negativen Resten beladenen, unbeständigen, fünfwerthigen Stickstoffverbindung:



besteht. Diese Unbeständigkeit unterscheidet bekanntlich — soweit sich nach dem bis heute vorliegenden Material übersehen lässt — Verbindungen, in denen zwei Valenzen des fünfwerthigen Stickstoffs durch Radicale (oder Atome) von negativem Charakter abgesättigt sind, von der Mehrzahl solcher fünfwerthiger Stickstoffderivate, in denen sich nur ein negatives Radical vorfindet. Die Frage, was für ein Verhalten bei Körpern zu erwarten ist, in denen zwei positiven Radicalen drei negative gegenüberstehen, scheint bis heute nicht discutirt worden zu sein; ja die Frage nach der Existenz resp. nach der vorübergehenden Bildung solcher Körper ist wohl noch nie gestreift worden.

Die grosse Reactionsfähigkeit des Bromcyans tertiären Stickstoffderivaten gegenüber liess es mir möglich erscheinen, dieser Frage näher zu treten. In der That, es war zu untersuchen, in welcher Weise sich dem Bromcyan gegenüber solche Derivate des dreiverthigen Stickstoffs verhalten würden, in welchen eine Valenz dieses Letzteren durch einen negativen Rest ( $R_n$ ) zwei durch positive Reste ( $R_p$ ) abgesättigt sind. Konnte auch hier wahrgenommen werden, dass der Ersatz eines Alkyls durch Cyan sich bewerkstelligen lässt, so war mit einiger Wahrscheinlichkeit die — wenigstens vorübergehende — Bildung von Körpern von fraglichem Typus mit drei negativen Resten:



anzunehmen, und umgekehrt, es musste gefolgert werden, dass das Zustandekommen einer solchen Verbindung auf sehr grosse Schwierigkeiten stösst, wenn die Reaction mit Bromcyan bei einer ganzen Reihe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1438 [1900].

von Körpern  $(R_p)_2N.R_n$  ansbleibt, so sehr auch die einzelnen Radicale durch Grösse, Verzweigung und speciellen chemischen Charakter von einander differiren, und bloss der Bedingung genügen, dass zwischen zwei Radicalen und dem dritten Rest der durch die Bezeichnung »positiv« und »negativ« gekennzeichnete Unterschied besteht: Die Versuche erstreckten sich: 1. auf Verbindungen mit den Atomcomplexen  $—COR$ ,  $—COH$ ,  $—SO_2.C_6H_5$  (Säureamide, Benzolsulfamide), 2. mit dem Atomcomplex  $—COOR$  (Urethane), 3. mit der Gruppe  $—NO$  (Nitrosverbindungen), 4. mit dem Cyancomplex  $—CN$  (Cyanamide), 5. mit dem Rest  $—CSSR$  (Dithiourethane), 6. mit directer Stickstoffschwefelbindung (Dithioamine  $R_2N—S—S—NR_2$ ), 7. auf Chloramine  $R_2NCl$ , 8. auf Derivate des Hydroxylamins  $R_2N.OH$ .

Dabei zeigte sich Folgendes: Verbindungen der ersten und zweiten Gruppe reagiren mit Bromcyan weder in der Kälte, noch in der Wärme; Nitrosamine, Cyanamide und Dithiourethane werden in der Kälte nicht angegriffen, verharzen aber in geringem Grade beim Erwärmen; geschwefelte, gechlorte und hydroxylierte Stickstoffderivate zeigen schon in der Kälte und bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels eine grosse Reactionsfähigkeit gegenüber dem Bromcyan. Von Säureamiden und Urethanen wurden untersucht: Diäthylformamid  $(C_2H_5)_2N.CO.H$ , Dipropylformamid  $(C_3H_7)_2N.CO.H$ , Dimethylacetamid  $(CH_3)_2N.CO.CH_3$ , Dipropylacetamid  $(C_3H_7)_2N.CO.C_2H_5$ , Diäthylpropionamid  $(C_2H_5)_2N.CO.C_2H_5$ , Methylphenylbenzolsulfamid  $(C_6H_5)(CH_3)N.SO_2.C_6H_5$ , Diäthylurethan  $(C_2H_5)_2N.CO_2C_2H_5$ , Dipropylurethan  $(C_3H_7)_2N.CO_2C_2H_5$  und Dibenzylurethan  $(C_7H_7)_2N.CO_2C_2H_5$ . Von diesen wurden neu dargestellt:

Dipropylformamid durch Destillation von salzsaurem Dipropylamin mit Natriumformiat. Farblose, geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 202—204°.

0.1307 g Sbst.: 12.9 ccm N.

$(C_3H_7)_2NCOH$ . Ber. N 10.85. Gef. N 10.89.

Diäthylpropionamid aus Diäthylamin und Propionylchlorid. Farblose, in Wasser und Säuren leicht lösliche, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 191°.

0.1073 g Sbst.: 10.3 ccm N (10°, 731 mm).

$(C_2H_5)_2NCO_2C_2H_5$ . Ber. N 10.85. Gef. N 11.05.

Diäthylurethan aus Diäthylamin und Chlorkohlensäureester. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 167°.

0.1378 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 740 mm).

$(C_2H_5)_2NCO_2C_2H_5$ . Ber. N 9.43. Gef. N 9.65.

Dipropylurethan aus Chlorkohlensäureester und Dipropylamin. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 97° bei 20 mm.

0.1361 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 737 mm).

$(C_7H_7)_2NCO_2C_2H_5$ . Ber. N 8.10. Gef. N 8.30.

Dibenzylurethan aus Chlorkohlensäureester und Dibenzylamin. Eigenthümlich riechendes, farbloses, dickflüssiges Oel. Sdp. 216° bei 28 mm.

0.1390 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 744 mm).

$(C_7H_7)_2N.CO_2C_2H_5$ . Ber. N 5.21. Gef. N 5.26.

Alle diese Verbindungen der ersten und zweiten Gruppe mischen sich mit Bromcyan ohne Wärmetönung. Beim Erwärmen auf etwa 100° im verschlossenen Gefäss ist auch nach mehreren Stunden keine Veränderung wahrzunehmen, und die Ausgangskörper lassen sich in der angewandten Menge rein zurückgewinnen.

Gleichfalls ohne Erwärmung mischen sich mit Bromcyan die Nitroso-, Cyan und Dithiourethan-Körper, von denen die Nitroso- und Cyan-Verbindungen des Dipropylamins und Methylanilins und verschiedene der kürzlich von mir<sup>1)</sup> in grösserer Anzahl dargestellten Dithiourethane (z. B.  $(C_3H_7)_2N.CS_2.C_3H_7$ ,  $(C_7H_7)_2N.CS_2.C_2H_5$  u. s. w.) untersucht wurden. Erwärmt man aber diese Körper mit Bromcyan auf dem Wasserbad, so tritt fast bei allen eine Braunfärbung ein, und es scheidet sich etwas Harz ab. Da sich jedoch der allergrösste Theil aus der Reactionsmasse unverändert zurückgewinnen lässt, da ferner auch beim Erwärmen für sich im verschlossenen Gefäss bei den meisten eine geringe Zersetzung erfolgt, so dürfte kaum eine nennenswerthe Einwirkung des Bromcyans anzunehmen sein.

In sehr energischer Weise erfolgt dieselbe aber bei den im Folgenden beschriebenen Körpern.

Dithiodiäthylamin,  $(C_2H_5)_2N.S.S.N(C_2H_5)_2$ , löst Bromcyan unter Erwärmung und Dunkelfärbung auf. Setzt man nach einigem Stehen Aether zu, so fällt ein Niederschlag aus, der sich als Gemenge von etwas Schwefel und einem Bromhydrat erweist. Dem Bromgehalt zufolge liegt hier bromwasserstoffsaurer Diäthylamin vor.

0.1346 g Sbst.: 0.1629 g AgBr.

$(C_2H_5)_2NH.HBr$ . Ber. Br 51.94. Gef. Br 51.50.

Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers einen nicht krystallisirenden, dunkel gefärbten, Schwefel und Stickstoff enthaltenden Syrup, aus dem sich kein einheitliches Product gewinnen liess. Ebenso unerfreulich ist die Einwirkung von Bromcyan auf Diphenyl- und Piperidyl-Chloramin,  $[(C_6H_5)_2N.Cl]$  und  $C_5H_{10}N.Cl$ . Es tritt hierbei schon bei schwachem Erwärmen partielle Verharzung und die Bildung einer ausserordentlich flüchtigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3368 [1902].

Verbindung (CNCl?) ein, sodass die Reaction leicht zu einer Zertrümmerung des verschlossenen Gefässes führt.

Beinahe noch heftiger reagieren mit Bromcyan Derivate des Hydroxylamins, von denen Dipropylhydroxylamin,  $(C_3H_7)_2NOH$ , und — etwas genauer — das leichter zugängliche Dibenzylhydroxylamin,  $(C_7H_7)_2NOH$ , untersucht wurden. Ohne Verdünnungsmittel verkohlt das Dipropylhydroxylamin mit Bromcyan unter heftiger Wärmeentwicklung vollständig, das Dibenzylhydroxylamin schmilzt zu einer amorphen, gelben Masse zusammen, indem Ströme von Benzaldehyd entweichen. Fügt man Bromcyan zu einer ätherischen Lösung von Dibenzylhydroxylamin, so beginnt alsbald die Abscheidung eines krystallisirten Körpers, welche bei grösserer Verdünnung zuweilen erst nach mehreren Tagen zu Ende ist; zugleich macht sich intensiver Benzaldehydgeruch bemerkbar. Die feste Abscheidung erweist sich als bromwasserstoffsäures Benzylamin (ber. f.  $C_7H_7 \cdot NH_2 \cdot HBr$  40.9 Br, gef. 40.5): die aus ihr durch Kali frei gemachte Base zeigt die Eigenschaften und den genauen Siedepunkt des Benzylamins, liefert mit Benzoylchlorid das Benzoylbenzylamid vom Schmp.  $108^\circ$  ( $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$ , ber. N 6.6, gef. 7) mit Benzolsulfochlorid das Benzolsulfo derivat  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$ , vom Schmp.  $88^\circ$ .

Die ätherische, stark nach Benzaldehyd riechende Lösung enthält neben diesem in geringer Menge einen festen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $115^\circ$  schmilzt und dessen Zusammensetzung ziemlich genau der Formel  $C_{10}H_{10}N_2O$  entspricht.

0.1439 g Sbst.: 0.3663 g  $CO_2$ , 0.0781 g  $H_2O$ . — 0.1397 g Sbst.: 18.4 ccm N ( $14.5^\circ$ , 759 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$ . Ber. C 68.97, H 5.88, N 16.00.

Gef. » 69.40, » 6.03, » 15.46.

Der Molekulargewichtsbestimmung zufolge kommt dem Körper jedoch die verdoppelte Formel  $C_{20}H_{20}N_4O_2$  zu.

Bestimmung nach Landsberger in Chloroform:

37.20 g Chloroform, 0.7425 g Sbst.,  $0.21^\circ$  Temperaturerhöhung.

$C_{20}H_{20}N_4O_2$ . Ber. 348. Gef. 340.

Es erleidet demnach das Dibenzylhydroxylamin wesentlich diejenige Spaltung zu Benzaldehyd und Benzylamin, die es auch sonst zuweilen (z. B. beim Behandeln mit salzsäurehaltigem Eisessig) zeigt. In welchem Verhältniss der bei  $115^\circ$  schmelzende Körper zur Ausgangsverbindung steht, lässt sich vorläufig nicht sagen: sicher ist, dass es nicht durch Ersatz einer Benzylgruppe durch Cyan entsteht.

Sucht man in den vorstehend geschilderten Versuchen eine Antwort auf die eingangs aufgeworfene Frage, so lässt sich zunächst nur mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass negativ substituirte Stickstoff-

derivate, mit der dem Stickstoff benachbarten Gruppierung  $>C:O$ ,  $>C:S$ ,  $-C:N$ ,  $-N:O$ , und  $-SO_2-$ , keine Neigung haben, mit dem Bromcyan (nach vorübergehender additioneller Aufnahme desselben) in Reaction zu treten. Ob bei den Dithio- und Chlor-Aminen der Stickstoff oder der Schwefel resp. das Chlor den Angriffspunkt für Bromcyan bilden, muss leider in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten unentschieden bleiben. Beim Dibenzylhydroxylamin dagegen erscheint es sehr wahrscheinlich, dass der Körper nicht nach Art der sauerstofffreien Amine reagirt, sondern anderen Umwandlungen unterliegt, für die vermuthlich das Hydroxyl den ersten Angriffspunkt bietet; damit steht im Einklang, dass, wie demnächst gezeigt werden soll, Oxime  $R_2C:NOH$  mit freiem Hydroxyl von Bromcyan ausserordentlich energisch angegriffen werden, während die zugehörigen Aether  $R_2C:NOR$  sich ganz indifferent verhalten.

#### 394. W. Eidmann und L. Moeser: Ueber Strontiumferrat.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1903.)

Von den sehr unbeständigen Salzen der Eisensäure sind bis jetzt nur Kalium-, Natrium- und Baryum-Ferrat dargestellt worden. Gelegentlich einer Untersuchung über Eisensäure erhielten wir auch das Strontiumferrat und mit Hilfe desselben die wässrigen Lösungen der Ferrate von Lithium, Rubidium, Cäsium, Calcium und Magnesium.

Das Strontiumferrat stellt ein dem Baryumsalz sehr ähnliches, dunkelrothes, amorphes Pulver dar. Wasser löst es nur wenig, zersetzt es aber rasch unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Ferri- und Strontium-Hydroxyd. Wässrige Kalium- und Natrium-Salzlösungen wirken weniger zersetzend und lösen es reichlicher. Durch Säuren wird es sofort zersetzt unter Sauerstoffentwicklung und Bildung der betreffenden Ferri- und Strontium-Salze. In Alkohol, Aether und gesättigter Strontiumbromidlösung ist es unlöslich und wird von diesen nicht verändert. Strontiumferrat setzt sich mit den wässrigen Lösungen der Alkali-Sulfate, -Carbonate und -Oxalate, ferner auch mit Calciumsulfat- und Magnesiumsulfat-Lösung um unter Ausscheidung von schwer löslichem Strontium-Sulfat, -Carbonat oder -Oxalat und Bildung einer Lösung des betreffenden Ferrates. Aus den so erhaltenen Ferratlösungen können die Ferrate des Kaliums, Cäsiums und Rubidiums durch Zusatz von überschüssigem, absolutem Alkohol ausgefällt werden, während die übrigen (Natrium-, Lithium-, Calcium- und Magnesium-Ferrat) auf Alkoholzusatz sofort zersetzt werden. Mit