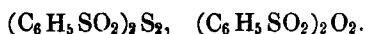


Wir bestimmten den activen Sauerstoff jodometrisch, den Schwefel nach Carius. Diese letztere Bestimmung machte Schwierigkeiten, da das Peroxyd nach dem Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure einige Male verpuffte.

Der Körper bildet das Sauerstoff-Analogon des von Otto und Tröger¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf benzolthiosulfonsaures Kalium dargestellten Sulfobenzoldisulfids:



0.0834 g Sbst.: 4.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 0.0444 g Sbst.: 0.0642 g BaSO₄. — 0.0580 g Sbst.: 3.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 0.0550 g Sbst.: 3.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat.

$(C_6H_5SO_2)_2O_2$. Ber. O 5.1, S 20.4.
Gef. » 4.7, 4.8, 5.0, » 19.9.

463. Alexander Ginzberg: Ueber Constitutionsbestimmung bei Aminen und anderen Ammoniak-Derivaten mittels übermangansaurer Salzen.

Aus dem pharm.-chem. Laborat. des med. Frauen-Institutes in St. Petersburg.]

(Eingegangen am 24. Juni 1903.)

Trotz der umfangreichen Literatur über Ammoniak-Derivate (z. B. über Amine, heterocyclische Stickstoffverbindungen, Alkaloïde) sind wir doch selten in der Lage, eine directe Entscheidung über die Structur der mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffkette fällen zu können.

Die wechselnde Werthigkeit des Stickstoffs und seine grosse Reactionsfähigkeit bringen es mit sich, dass fast alle jene Methoden, deren wir ja zur Constitutionsbestimmung bei gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen so viele besitzen, hier unbrauchbar sind. So geben z. B. die Oxydationsmethoden, welche bei Kohlenwasserstoffverbindungen so oft die Entscheidung über den Bau des Kohlenstoffskeletts liefern, bei Ammoniak-Derivaten (z. B. bei Alkaloïden) nur in vereinzelt Fällen genügende Anhaltspunkte für die Deutung des Baues der zu untersuchenden Substanz (Coniin²⁾, Nicotin³⁾, Chinin und Cinchonin⁴⁾,

¹⁾ Diese Berichte 24, 1138 [1891].

²⁾ Ann. d. Chem. 70, 85 [1849]; 158, 117 [1871].

³⁾ Ann. d. Chem. 196, 129 [1879]; diese Berichte 3, 849 [1870].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 201, 291 [1880]; Monatsh. f. Chem. 16, 159 [1895]; diese Berichte 32, 717 [1899].

Papaverin¹⁾ u. a). Auch dem Oxydationsverfahren, das Bamberger²⁾ neuerlich zur Ermittlung der Constitution des Kohlenstoffkerns von Aminen ausgearbeitet hat, kann man kaum eine grössere Bedeutung zuschreiben. Wenn er auch einer seiner Abhandlungen den Titel: »Sulfomonopersäure als Mittel zur Structurbestimmung bei Aminen« giebt, so sagt er doch im Text selber, dass es sich nur um die Bestimmung, ob primäres Amin oder secundäres resp. tertiäres vorliegt, handeln kann; und auch in diesem speciellen Falle, ist die Entscheidung, wie Bamberger selbst zugiebt, nicht immer unzweifelhaft.

Durch die classischen Arbeiten von A. Saytzeff³⁾, E. Wagner⁴⁾, A. Baeyer⁵⁾, R. Fittig⁶⁾ F. Tiemann⁷⁾ und Anderer ist eine bessere Methode zur Structurbestimmung ausgearbeitet worden, nämlich die Oxydation mittels Permanganaten. Der Oxydationsprocess der sich dabei abspielt, ist in allen seinen Stufen gründlich untersucht worden, und das Verfahren giebt in erfahrenen Händen schnell sichere Auskunft über die Art des Baues der untersuchten Substanz. Wie bekannt, oxydiren sich die ungesättigten Verbindungen z. B. durch 1-procentige Lösungen von Kaliumpermanganat auch in der Kälte momentan, sodass die violette Farbe des Oxydationsmittels plötzlich in braun übergeht. Gesättigte Verbindungen entfärben nicht sofort das Oxydationsmittel; auch wenn Alkohole, Ketone oder ähnliche Körper vorliegen, geht die Oxydation langsam an der Stelle der Sauerstoffgruppe vor sich, und ohne Erwärmen tritt die Entfärbung des in der nöthigen Menge genommenen Permanganats erst nach einigen Stunden, Tagen, und manchmal noch längerer Zeit ein. Aus den Zwischen- oder End-Producten dieser Oxydation kann man dann bekanntlich sichere Schlüsse auf den Ort der mehrfachen Kohlenstoffbindung in den ungesättigten oder der Sauerstoffgruppen in den gesättigten ziehen.

Diese Methode konnte man bisher noch nicht mit Erfolg⁸⁾ auf die Derivate des hydrirten Stickstoffs anwenden, da die Amine, Imine und

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 704 [1883], 17, 491 [1896].

²⁾ Diese Berichte 36, 710 [1903].

³⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 17, 417 [1885].

⁴⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 20, 72 [1888]; diese Berichte 21, 1230 [1888]; Dissertation in russisch. Sprache: Zur Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe u. ff.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 245, 110 [1888] u. ff.

⁶⁾ Diese Berichte 21, 919 [1888] u. ff.

⁷⁾ Diese Berichte 11, 665 [1878]; 24, 2861 [1891] u. ff.

⁸⁾ In der Literatur finden sich einige Angaben über die Structurbestimmung von Stickstoffverbindungen mittels Oxydation; mit Kaliumpermanganat wurden Papaverin (Goldschmidt, l. c. Ann. 4), Nicotin (Dewar, Bull. soc.

ähnliche Verbindungen (mit seltenen Ausnahmen, wie z. B. Pyridin, Tribenzylamin) momentan die übermangansauen Salze reduciren, ebenso wie die ungesättigten Verbindungen, ohne dass im Molekül eine Doppelbindung vorhanden ist. Augenscheinlich wird hier die Entfärbung durch die grosse Reactionsfähigkeit des Stickstoffes bewirkt.

Auf ihre Oxydirbarkeit durch übermangansaurer Salze sind folgende Derivate des hydrirten Stickstoffes, die sicher keine Aethylenbindung enthalten, geprüft worden:

In der Fettreihe: Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, *n*-Propylamin, Tri-*n*-propylamin, Isobutylamin, Diisobutylamin, Aethylendiamin, Glykocoll.

In der aromatischen Reihe: Anilin, Diphenylamin, Methylphenylamin, Dimethylanilin, Aethylphenylamin, Diäthylanilin, Phenylbenzylamin, Dibenzylamin, Tribenzylamin, *o*-, *m*-, *p*-Toluidine, *m*-Xylidin, *m*-Phenylendiamin, *o*-, *m*-, *p*-Aminophenole, *p*-Phenetidin, Phenacetin, Phenocoll, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2$, α - und β -Naphtylamine, Tetrahydronaphtylamin, Benzidin.

In der heterocyclischen Reihe: Piperidin, Tetrahydrochinolin, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Piperazin.

Diamido- und Diimido-Derivate: Phenylhydrazin, Hydrazobenzol, Azoxybenzol, Azobenzol, Amidoazobenzol, Diazoamidobenzol.

Ausserdem wurden untersucht Ammoniak, Hydroxylamin und Hydrazin.

Von den aufgeführten 51 Verbindungen entfärben nur Pyridin, Tribenzylamin, Glykocoll, Azoxybenzol und Ammoniak nicht deutlich eine Lösung von übermangansaurer Salzen, die anderen¹⁾ aber momentan oder spätestens im Laufe von 2—10 Minuten. Daher kann das Kaliumpermanganat unter den üblichen experimentellen Bedingungen nicht zur Feststellung einer Aethylenbindung bei den Aminen und dergleichen verwendet werden.

Wäre die Möglichkeit vorhanden, den Stickstoff so zu fixiren, dass er unter den gebräuchlichen Bedingungen nicht durch das Oxydations-

chim. [2] 15, 271 [1871]) u. a. oxydirt; wie man aber aus den entsprechenden Vorschriften sieht, ist die Oxydation nicht richtig ausgeführt worden; die Substanz wurde mit einem Ueberschuss des Oxydationsmittels gekocht und so nur das Endproduct der Oxydation erhalten. Siehe auch Willstätter, diese Berichte 33, 1167 [1900].

²⁾ Garnicht oder nur sehr langsam entfärben Permanganat in wässriger Lösung Benzidin, Hydrazobenzol, Azobenzol, Diazoamidobenzol u. a., doch ist dies durch die Unlöslichkeit dieser Verbindungen in Wasser zu erklären, denn beim Ersatz des Wassers durch andere Lösungsmittel, z. B. durch Essigsäureäthylester, vgl. weiter unten, im Text, tritt die Entfärbung momentan ein.

mittel angegriffen wird, so wäre die Frage der Structurbestimmung der Kohlenstoffkette von Stickstoff-haltigen Verbindungen ihrer Lösung um ein gutes Stück näher gerückt.

Auf Grund einiger Versuche glaube ich, dass es mir gelungen ist, die Anwendung der Permanganatmethode auf die Derivate des hydrirten Stickstoffes zu ermöglichen.

Es war mir wahrscheinlich, dass sich der Stickstoff nicht leicht oxydiren lassen würde, wenn man ihn mit einem acidificirenden Rest, der sich seinerseits nicht oxydiren lässt, verkettet. Nach vielen Versuchen (Haloïdderivate der Essigsäure, Acetylchlorid, Benzoylchlorid u. a.) versuchte ich das Chlorid der Benzolsulfosäure. Wie Romburgh¹⁾, O. Hinsberg²⁾, B. Solonina³⁾ und Andere gezeigt haben, tritt Benzolsulfochlorid leicht mit primären und secundären Aminen und anderen Derivaten des hydrirten Stickstoffes in Wechselwirkung unter Bildung substituierter Amide der Benzolsulfosäure.

Wie meine Untersuchungen bisher ergeben haben, sind alle Amide ohne Ausnahme, die gesättigten der Fettreihe, die aromatischen und die hydrirten cyclischen, beständig gegen übermangansaures Kalium, ebenso wie die gesättigten fetten Kohlenwasserstoffe, die aromatischen und die hydrirten cyclischen Kohlenstoffverbindungen. Untersucht wurden bisher die Abkömmlinge vom Methylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 30—31⁰⁴); Dimethylamin $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 47—48⁰; Aethylamin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 57—58⁰; Diäthylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 42—43⁰; Diisobutylamin $(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 55—56⁰; Anilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 108^{1/2}—109⁰, Methylanilin $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 77.5—78⁰; Aethylanilin $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Oel; Diphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 122—123⁰; Piperidin $(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 92—93⁰; Tetrahydrochinolin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 54—55⁰.

Die Amide wurden erhalten aus den kostbareren Aminen nach dem Verfahren von O. Hinsberg mit wässrigem Alkali und einem Ueberschuss von Benzolsulfochlorid, aus den billigeren Aminen durch Zusammengiessen von 2.5 Mol.-Gew. einer ätherischen Lösung des Amins und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in Aether; hierbei fällt das

¹⁾ Rec. d. trav. chim. d. pays-bas 3, 7 [1884].

²⁾ Diese Berichte 23, 2962 [1890]; Ann. d. Chem. 265, 178 [1891].

³⁾ Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 29, 404 [1897]; 31, 640 [1899].

⁴⁾ Benzolsulfoformmethylamid war bisher nur in der Lösung bekannt (Romburgh, Rec. trav. chim. 3, 16, Solonina, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 645), doch krystallisirt es bei starker Abkühlung und vollständiger Abwesenheit von Aether.

in Aether unlösliche Salz des Amins aus¹⁾, während das entstandene substituirte Amid und der Ueberschuss des Amins in Lösung bleibt. Dieses lässt sich der ätherischen Lösung durch Schütteln mit schwacher Salzsäure entziehen, und beim Abdampfen des Aethers bleibt, als krystallinische Masse, manchmal erst als Oel, das substituirte Amid zurück. Keines der so erhaltenen, oben aufgeführten Benzolsulfonamide entfärbte deutlich Permanganatlösung.

Von ungesättigten Aminen wurde bisher nur Allylamin untersucht. Das Ergebniss bestätigte die Voraussetzung glänzend. Seine Benzolsulfoverbindung, Schmp. 40.5—41°, (Solonina l. c. giebt 39—40° an), entfärbt Kaliumpermanganat auch bei sorgfältigster Kühlung sofort.

Wenn man z. B. $1\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff auf eine Aethylenbindung verwendet, so ist, wie eine ganze Reihe von Versuchen gezeigt hat, die Lösung oder der Schaum, der sich beim Schütteln bildet, deutlich rosa gefärbt.

Auf diese Weise ist die Möglichkeit gegeben, die Anwesenheit, sowie auch die Anzahl der Aethylenbindungen in Aminen zu bestimmen.

Als Oxydationsmittel wurden verwendet Kaliumpermanganat, Baryum- und Magnesium-Permanganat (Letzteres soll ein ganz neutrales Oxydationsmedium geben, zum Unterschied von den beiden Ersten, bei denen die Lösung alkalisch wird). Besondere Vortheile der beiden letzten, dem ersten Salze gegenüber, habe ich indessen noch nicht feststellen können. Die erhaltenen Amide sind meist in Wasser nicht löslich, das hindert indessen die Reaction nicht, wenn man mit Wasser sorgfältig verreibt oder nicht oxydirbare Lösungsmittel hinzugiebt²⁾.

Bei dieser Gelegenheit habe ich eine wichtige Beobachtung gemacht, die es ermöglicht, auch in Wasser vollkommen unlösliche Amide

¹⁾ Bei der Ausführung des Versuches mit Piperidin und Controlle des ausgefallenen Chlorhydrates wurde beobachtet, dass das salzsaure Salz des Piperidins nicht wie sonst, auch im Beilstein, angegeben bei 237° schmilzt, sondern bei 242—243°. Auch ein aus reinem Piperidin dargestelltes Vergleichspräparat schmolz am corr. Thermometer bei 242°. Dieser im Vergleich zur Base (Piperidin, Schmp. 17°; Sdp. 105°) so hohe Schmelzpunkt, veranlasste mich, eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen (Beckmann'sche Methode, Lösungsmittel Phenol, erhalten 127.2, ber. 121.5 ($p = 0.276$, $z = 17.35$, $c = 0.90$, $K = 72$).

²⁾ Die Benzolsulfamide der primären Amine sind fast alle in wässrigem Alkali löslich, doch sind diese Lösungen nicht zu empfehlen, da sie das Permanganat leicht unter Grünfärbung zu Manganat reduciren, und bei dieser Reductionstufe selbst bei Anwesenheit von Aethylenbindungen (Allylamin-derivat) lange verharren.

in den Kreis der Untersuchung einbeziehen zu können. Es stellte sich nämlich heraus, dass übermangansaurer Salze, z. B. das Kaliumsalz, welches in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, oder sie oxydirt, sich in Essigsäureäthylester auflösen, wenn man zu den in diese Flüssigkeit hineingeworfenen Krystallen, einige Tropfen Wasser giebt. Eine solche Lösung von dunkelvioletter Farbe enthält z. B. 1.5 Theile Salz auf 1000 Theile Lösungsmittel (1.6 für KMnO_4 ; 3.7 für $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$). Im Verlaufe von einigen Tagen oxydirt sich das Lösungsmittel fast garnicht und behält seine Farbe.

Die substituirtten Amide der Benzolsulfonsäure sind in Essigester löslich; wenn man die Reaction in dieser Lösung ausführt, lässt sich leicht die Oxydirbarkeit oder Nichtoxydirbarkeit einer Substanz durch Permanganat feststellen, die Reaction verläuft langsamer als in Wasser, die Entfärbung tritt erst in einigen Minuten ein, bei nicht oxydirbaren Substanzen wird auch nach einigen Stunden keine Aenderung der Farbe sichtbar¹⁾.

Auf diesem Wege wurden in parallelen Reihen die reinen, oben erwähnten Amine und ihre Benzolsulfoderivate untersucht; das Ergebnis war das gleiche wie in wässriger Lösung; nur entfärbten die Amine die Lösung nicht so schnell wie dort, erst nach 2—15 Minuten; die Sulfoderivate änderten die Lösungsfarbe aber nach Stunden, einige selbst nach Tagen, nicht (Dimethylamid und Diäthylamid). Das Allylamid der Benzolsulfonsäure dagegen reducirt deutlich und rasch.

Auf diese Weise kann man mithin auch bei in Wasser unlöslichen Substanzen leicht ihren ungesättigten Charakter feststellen²⁾, denn sie lösen sich fast stets in Essigester auf. Besonders bequem ist dieses Verfahren, weil man nur einige Centigramme Substanz braucht.

Ich glaube, dass man den von mir vorgeschlagenen Weg im allgemeinen als einen für das Studium der Amine und ihrer Derivate

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit wurden in Lösung von Essigester untersucht Aethylalkohol, Aethyläther, käufliches Aceton und andere Lösungsmittel; alle reduciren langsam, aber deutlich das Permanganat: von ungesättigten Verbindungen reducirt Allylalkohol sehr rasch. Vor 2 Jahren zeigte Sachs (diese Berichte 34, 497, 498 [1901]), dass Kaliumpermanganat mit völlig reinem und trockenem Aceton beständige Lösungen, die zur Oxydation gebraucht werden können, giebt. Aceton wird aber vollkommen trocken genommen — es ist also kein Wasser vorhanden, dessen Anwesenheit, wie bekannt, das Schema der Permanganatoxydation bedingt. In Anwesenheit von Wasser muss auch die Oxydation im anderen Sinne verlaufen, wie es die Versuche von Sachs auch gezeigt haben.

²⁾ Freilich auch die Oxydationsfähigkeit von gesättigten, vergl. Anm. 12.

sehr brauchbaren betrachten kann, da man schon mit 0.5 g Substanz das gewünschte Resultat erzielt. Die Reaction mit Benzolsulfochlorid verläuft ja mit fast quantitativer Ausbeute, und man erhält aus einem halben Gramm Ausgangsmaterial meist einige Gramme Substanz, von der zur ersten Orientirung einige Centigramme genügen.

Die Anwendbarkeit dieser Reaction bei tertiären Aminem, das Studium der Oxydationsproducte, der Zwischen- wie der End-Producte ist der Gegenstand weiterer Untersuchungen. Ausserdem sollen in nächster Zeit typische Vertreter von anderen Klassen untersucht werden, insbesondere das Vinylamin, Isoallylamin¹⁾, Pyrrol, Hydro-pyrrole, Indol, hydrirte Pyridine und Chinoline, Azole und Azine, Hydrazone etc., endlich auch die Alkaloide und ihre Zersetzungsproducte.

Bei dieser Untersuchung haben sich betheiligt die Studentinnen Fr. B. Abramowa, S. Woynarowskaja und E. Naumowa.

464. A. E. Tschitschibabin: Ueber Bildung von β -Pyridin-homologen bei der Reaction von Ladenburg.

(Eingegangen am 18. Juli 1903.)

Wie ich schon mitgetheilt habe²⁾, konnte ich aus dem Producte der Einwirkung von Benzylchlorid und Benzyljodid auf Pyridin bei 270°, indem ich die alkoholische Lösung des dabei sich bildenden Basengemisches, Fraction 275—295°, mit alkoholischer Pikrinsäure fractionirt fällte, zwei isomere Benzylpyridine ausscheiden, welche — gemäss der Regel, die Ladenburg schon vor längerer Zeit festgestellt hat — zu der α - und γ -Reihe gehören.

Nachdem die Fällung noch einige Male mit den aus der Mutterlange der Pikrinsalze ausgeschiedenen Basen wiederholt war, habe ich zuletzt ein Basengemisch erhalten, bei dessen Fällung mit Pikrinsäure die Pikrate sich ölförmig ausschieden und nur sehr langsam krystallisirten. Zur Erklärung dieses Verhaltens, welches das künst-

¹⁾ Die Structur des Allylamins und des sogenannten Isoallylamins ist schon experimentell festgestellt. Ueber diese Versuche wird in der nächsten Zeit berichtet werden; der Name des Ersteren entspricht seiner Structur, während Letzteres sich als gesättigtes, cyclisches Methyl-dimethylenimin, $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{NH}$ erwies.

²⁾ Journal der Russisch. phys.-chem. Gesellsch. 33, 249 [1901]; Chem. Centralblatt 1901, II, 127.