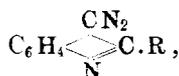
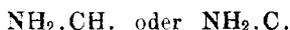


Einwirkung von salpetriger Säure auf die β -Aminoindole Diazoverbindungen, wahrscheinlich folgender Struktur:

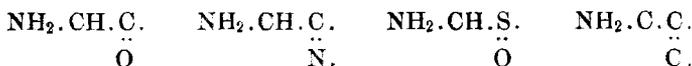


erhalten.

Wenn man die Constitutionsformeln der Aminoverbindungen, welche im Stande sind, Diazoderivate zu liefern, mit einander vergleicht, so kommt man zu dem Schlusse, dass sie alle die Gruppen



enthalten, welche mit einem Paare von Atomen verkettet sind, die eine mehrfache Bindung enthalten:



Palermo, Universität, 24. April 1904.

309. W. Tschelinzeff: Ueber die Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. April 1904.)

In den letzten 2—3 Jahren ist die Einwirkung der Grignard'schen magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus RMgX auf die verschiedensten Repräsentanten, vorwiegend der organischen Chemie, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Eine vergleichende Uebersicht der Resultate dieser Einwirkung auf sauerstoffhaltige Verbindungen einerseits und die entsprechenden Stickstoffverbindungen andererseits (wie ich es weiter unten ausführe), bringt auf den Gedanken, dass eine Analogie zwischen diesen Verbindungen bestehen muss; Letztere wird auch durch die von mir angestellten Versuche bestätigt, indem die auf Grund dieser Analogie gezogenen Schlüsse mit den Thatsachen übereinstimmen.

Die Thatsachen, welche mich zu dieser Folgerung brachten, waren folgende:

I. Bei Zerlegung der magnesiumorganischen Verbindungen durch Wasser verläuft, wie Grignard¹⁾ zuerst gezeigt hat, die Reaction folgendermaassen:



¹⁾ Thèses »Sur les Combinaisons organomagnésiennes mixtes et leur applications à des synthèses« (L'Univ. de Lyon), 1901.

Wenn wir aber jetzt anstatt Wasser die entsprechenden Stickstoffverbindungen nehmen, d. h. Ammoniak, so wird die Reaction nach den Angaben Meunier's¹⁾ in analoger Weise verlaufen:



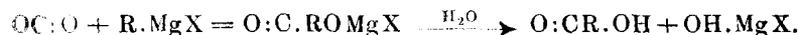
II. Die Einwirkung von Alkoholen verläuft nach Grignard folgendermaassen:



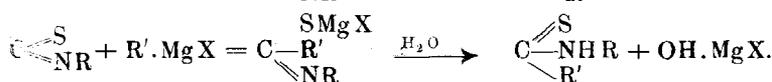
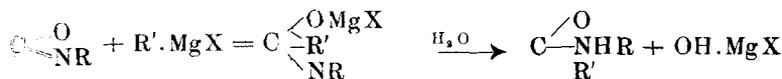
Die entsprechenden Stickstoffverbindungen hingegen, und zwar die primären und secundären Amine reagiren nach den Angaben Meunier's in entsprechender Weise:



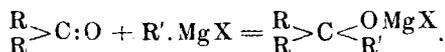
III. Bei Einwirkung von Kohlensäure auf magnesiumorganische Verbindungen, die zuerst wiederum von Grignard untersucht worden ist, verläuft die Reaction nach der Gleichung:



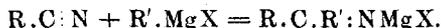
Von den entsprechenden Stickstoffverbindungen sind in dieser Beziehung untersucht worden: 1. die Isocyanverbindungen (Blaise²⁾) und 2. Senföle (Sachs und Loewy³⁾), die laut den Angaben der Autoren in folgender Weise reagiren:



IV. Die Einwirkung von Ketonen (Grignard) wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Von den entsprechenden Stickstoffverbindungen sind einstweilen nur die Nitrile untersucht worden (Blaise⁴⁾), deren analoges Verhalten aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



V. Bei Einwirkung von Säuren auf magnesiumorganische Verbindungen erhält man: im Falle von Ameisensäure — Aldehyde (Zelinsky⁵⁾),

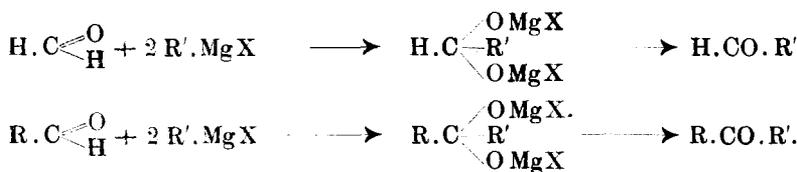
¹⁾ Compt. rend. 136, 758; Bull. soc. chim. 29, 314.

²⁾ Compt. rend. 132, 38. ³⁾ Diese Berichte 36, 585 [1903].

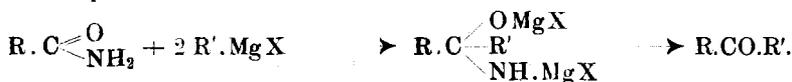
⁴⁾ Compt. rend. 132, 38; 133, 1217.

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1904, No. 2.

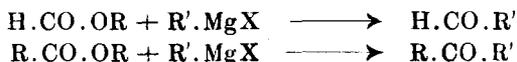
im Falle anderer Säuren als Zwischenproduct — Ketone (Grignard¹⁾), die weiter Alkohole ergeben:



Von den entsprechenden Stickstoffverbindungen sind einstweilen in dieser Beziehung nur Säureamide untersucht worden (Beis²⁾), die als Endproduct ebenfalls Ketone liefern:



VI. Bei Einwirkung von Estern auf magnesiumorganische Verbindungen erhält man unter gewissen Bedingungen im Falle von Ameisensäureester — Aldehyde (Gattermann und Maffezzoli³⁾) bei Estern höher siedender Säuren hingegen als Zwischenproduct — Ketone, die weiter Alkohole ergeben (Grignard):



Von den entsprechenden Stickstoffverbindungen sind in dieser Beziehung alkylirte Ameisensäureamide untersucht worden, welche nach den Angaben von Bouveault⁴⁾ auch Aldehyde als Endresultat ergeben:



Die weiteren Untersuchungen der magnesiumorganischen Reactionen werden wahrscheinlich noch ein grösseres Material zu Gunsten dieser Analogie liefern; doch genügen die von mir angeführten Thatsachen schon, um zu ersehen, dass die Analogie, auf die ich hinweise, keine zufällige Erscheinung ist, da sie sich nicht nur an den Reactionen einer Klasse von Verbindungen, sondern an einer ganzen Reihe von Grundklassen der organischen Chemie nachweisen lässt. Diese Folgerung, in der, wie ich hoffe, der Kern einer sehr nützlichen Gesetzmässigkeit für die organische Chemie enthalten ist, erlaubt mir, noch viele Verwandlungen der organischen Verbindungen vorauszusehen; doch bleibt noch durch den Versuch zu entscheiden, bis zu welchem Grade diese Folgerung allgemeine Gültigkeit haben wird.

Der erste logische Schluss, den ich auf Grund der eben constatirten Analogie ziehen konnte, war folgender: Wenn zwischen den

¹⁾ Compt. rend. 138, 152.

²⁾ Compt. rend. 137, 575.

³⁾ Diese Berichte 36, 4152 [1903]. ⁴⁾ Compt. rend. 137, 987.

Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen wirklich solch eine Analogie besteht, könnte man dann nicht, ohne das Resultat zu beeinträchtigen, in der Reaction von Grignard den Aether durch die entsprechende Stickstoffverbindung ersetzen? Wenn den Alkoholen primäre oder secundäre Amine entsprechen, so müssen den Aethern natürlich tertiäre Amine entsprechen. Auf diese Weise bestand meine Aufgabe darin, zu untersuchen, ob sich bei der Reaction von Halogenverbindungen auf Magnesium der Aether durch ein neues Lösungsmittel — ein tertiäres Amin — ersetzen lässt.

Als tertiäres Amin wählte ich das Dimethylanilin. Quantitativ verhielten sich die Componenten der Reactionsmischung folgendermaassen zu einander: Auf je 2 Moleküle Amin kam 1 Mol. Jodäthyl und 1 Atom Magnesium. Nach Vermischung dieser Substanzen war erst lange Zeit gar keine Veränderung zu bemerken. Darauf fügte ich zu dieser Mischung ein kleines Kryställchen Jod hinzu. Nach Verlaufe einiger Minuten begann die Oberfläche des Magnesiums sich zu trüben. Ich stellte ein Thermometer in die Flüssigkeit, das zunächst eine Temperatur von 18° zeigte.

Nach weiteren 4 Minuten war die Temperatur	21°
» » 7 » » » »	27°
» » 10 » » » »	42° u. s. w.

Es ist augenscheinlich, dass die Reaction im Gang war und sehr schnell vorwärts schritt. Nach weiteren 5 Minuten hatte die Reactionsmischung solch einen Wärmegrad erreicht, dass ich gezwungen war, den Kolben mit kaltem Wasser abzukühlen, um eine Verflüchtung des Jodäthyl zu vermeiden. Als die Temperatur wieder gesunken war und die Reaction sich beruhigt hatte, erwärmte ich die Substanz von neuem auf einem Wasserbade im Verlaufe von 18 Stunden. Trotzdem war das Magnesium nur theilweise in Reaction getreten, ein grosser Theil blieb unangegriffen. Darauf führte ich nach und nach in kleinen Portionen durch einen Tropfentrichter eine neue Quantität von Jodäthyl in den Kolben ein, und es erwies sich, dass noch eine gleiche Quantität Jodid hinzugefügt werden musste, um das ganze Magnesium in Reaction zu bringen. Hierbei erhielt ich eine ziemlich dickflüssige, homogene Masse. Man kann annehmen, dass das erhaltene magnesiumorganische Product mit dem tertiären Amin eine den Aetheraten analoge, complexe Verbindung giebt. Um dieses Product zu charakterisiren, untersuchte ich sein Verhalten, 1. zu Aldehyden, 2. zu Ketonen.

Von den Aldehyden wählte ich Benzaldehyd; auf je 2 Mol. Jodid, 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Atom Magnesium wurde anfänglich eine einem Molekül entsprechende Quantität Aldehyd abgewogen. Der Aldehyd wurde tropfenweise unter Schütteln hinzugefügt, wobei eine starke Erwärmung stattfand, welche ich mittels kalten Wassers para-

lysirte. Die Substanz im Kolben wurde immer dickflüssiger, und als $\frac{1}{5}$ der abgewogenen Menge des Aldehyds hineingebracht worden waren, hatte die Masse eine solche Zähigkeit erreicht, dass ein weiteres Schütteln derselben vollständig unmöglich war, weshalb der Rest des Aldehyds nicht mehr zur Reaction hinzugefügt wurde. Um die erhaltene Substanz aus dem Kolben heraus zu bekommen, versuchte ich, eine kleine Menge absoluten Aether hinein zu giessen, wobei sich die bisher zähe Masse im Aether in Körnchen zertheilte, welche man zur Zerlegung in Wasser schütten konnte. Die erhaltene Substanz zerlegte sich mit Wasser sehr ruhig. Nach Zugabe von Schwefelsäure ging das Dimethylanilin in Lösung über. Der Aetherauszug gab nach dem Trocknen und Abdestilliren ein Product, welches unter 18 mm Druck bei 106—108° übergang. Dieses Product war ohne Zweifel Aethyl-Phenyl-Carbinol. Auf die zur Reaction gelangte Menge Aldehyd kamen 62 pCt. Alkohol.

Von den Ketonen wählte ich Acetophenon. Die Proportionen der Substanzen wurden in diesem Versuche etwas verändert und zwar in folgender Weise: Auf 1 Mol. Jodäthyl und 1 Mol. Magnesium nahm ich 3 Mol. Dimethylanilin. Um die Reaction zu Ende zu bringen, musste ich, wie im ersten Falle, noch 1 Mol. Jodid zufügen. Aus diesem zweiten Versuche kann man ersehen, dass die Vergrößerung der Aminmenge keinen chemischen Einfluss auf die Reaction zwischen Magnesium und Halogenverbindung ausübt. In physikalischer Hinsicht hingegen hat diese Vergrößerung denjenigen Vortheil, dass sie der Reactionsmischung eine grössere Beweglichkeit verleiht. Nach Hinzufügung von Acetophenon fand eine starke Erwärmung statt. Nach Zerlegung der magnesiumorganischen Verbindung durch angesäuertes Wasser erhielt ich ein Product, in dem $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge aus Methyl-Phenyl-Carbinol bestand, das heisst 50—60 pCt. auf Keton berechnet. Das übrige Viertel des erhaltenen Products bestand aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, welcher durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol entstanden war.

Auf Grund der erhaltenen Resultate ziehe ich den Schluss, dass die tertiären Amine wirklich die Functionen der Aether ausüben können. Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit jener logischen Construction, welche mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, spricht, wie mir scheint, für die Richtigkeit dieser Construction.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. A. und Fr. S. Moser für ihre warme Theilnahme an der Zusammenstellung dieser Abhandlung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Moskau, Chem. Universitätslaboratorium. Februar 1904.