

Schliesslich sind auch mit Hilfe fein vertheilten Calciums nach dem Verfahren von Goldschmidt¹⁾ Metalloxyde bezw. Sulfide, z. B. Mangansuperoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Kupfersulfid, mit gutem Erfolge zu Metallen reducirt worden.

154. O. Hinsberg und J. Kessler: Ueber die Trennung der primären und secundären Aminbasen.

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Die im Jahre 1890²⁾ veröffentlichte Methode zur Trennung der primären und secundären Aminbasen vermittels Benzolsulfochlorid, welche auf der Löslichkeit der Benzolsulfonderivate primärer Basen und der Unlöslichkeit der benzolsulfonirten secundären Basen in Alkali beruht, ist, wie Solonina³⁾ festgestellt hat, mit zwei Fehlerquellen behaftet.

Erstens geben einige primäre Basen beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge, neben den normalen, in Alkali löslichen Monobenzolsulfamidin, dibenzolsulfonirte Producte von der allgemeinen Formel $(C_6H_5.SO_2)_2N.R.$, welche in Alkalilauge unlöslich sind und somit das Vorhandensein secundärer Basen vortäuschen. Zweitens geben die Benzolsulfamide der höheren, primären, fetten, sowie der hydrirten, cyclischen Basen — anscheinend alle solche mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen — beim Behandeln mit Alkali vollkommen unlösliche, mit Wasser leicht dissociirende Salze. Sie lassen sich also von benzolsulfonirten secundären Basen nicht mehr durch ihre Löslichkeit in Alkali unterscheiden.

Die Sulfochloridmethode ist demnach in dieser einfachen Form nicht mehr in allen Fällen verwendbar.

Ersetzt man das Benzolsulfochlorid durch β -Anthrachinon-sulfochlorid, so lässt sich, wie vor einiger Zeit gezeigt wurde⁴⁾, der qualitative Nachweis primärer und secundärer Basen allgemein führen; eine Trennung, zumal eine quantitative, ist aber nicht zu erzielen.

An qualitativen Methoden ist aber kein Mangel, wohl aber liegt ein gewisses Bedürfniss gerade für eine allgemein anwendbare Trennungsmethode der primären und secundären Amine⁵⁾ vor.

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 19 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 23, 2963 [1890].

³⁾ Chem. Centralblatt 1897, II, 848; 1899, II, 867.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 3526 [1900].

⁵⁾ Die Anwendung der salpetrigen Säure führt zwar zu einer glatten Trennung, dabei wird aber die primäre Base zerstört.

Wir haben daher die alte Sulfochloridmethode derart modificirt, dass sie auch bei höheren Aminbasen anwendbar ist und somit dem eben erwähnten Bedürfniss -- wenigstens annähernd -- entspricht.

Es ist dies mit Hilfe der beiden folgenden Beobachtungen gelungen.

1. Die anomalen Dibenzolsulfamide von der Form $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2 N \cdot R$ werden durch Erwärmen mit alkoholischem Natriumäthylat unter Abspaltung eines Benzolsulfosäurerestes in die normalen Sulfamide, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot R$, übergeführt.

2. Die eben erwähnten Monobenzolsulfonderivate der höheren primären Basen, welche in Alkalilauge unlöslich sind, lassen sich durch Behandeln mit Natrium in absolut-ätherischer Lösung unter Entwicklung von Wasserstoff in ätherunlösliche Natriumsalze überführen. Die Benzolsulfamide secundärer Basen sind ohne Ausnahme in Aether löslich und werden von Natrium nicht verändert.

Die Trennung eines Basengemenges ist hiernach wie folgt anzunehmen.

I. Trennung primärer Basen mit weniger als 7 C-Atomen von secundären Basen.

Das zu prüfende Basengemisch wird mit 4 Mol.-Gew. Kalilauge von 12 pCt. versetzt; man fügt dann $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in kleinen Antheilen und unter Umschütteln hinzu und erwärmt zum Schluss, um die letzten Spuren des Sulfochlorids zu entfernen. Ist von vornherein eine wässrige Lösung der Basen oder ihrer Salze vorhanden, so ist das angewandte Alkali entsprechend concentrirter zu nehmen. Wenn das Mol.-Gew. der Basen nicht genau bekannt ist, sorgt man dafür, dass die eben angegebenen Mengenverhältnisse wenigstens annähernd eingehalten werden. Bei den niederen, leicht flüchtigen Gliedern der aliphatischen Reihe empfiehlt es sich, unter Eiskühlung zu arbeiten, und zwar giebt man hier vortheilhaft die Mischung von Kalilauge und Sulfochlorid zu dem Amin.

Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und der aus Benzolsulfamiden bestehende Niederschlag abfiltrirt resp. mit Aether ausgeschüttelt. Zur Ueberführung der ev. in kleinen Mengen vorhandenen anomalen Dibenzolsulfonamide in die Monoverbindungen wird nur mit Natriumalkoholat (ca. 0.8 g Natrium in 20 ccm 96-proc. Alkohol auf je 1 g Base) unter Rückflusskühlung 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Bei den Basen der Fettreihe genügt zu diesem Zwecke meistens auch überschüssige 12-proc. Kalilauge.

Darauf verdünnt man mit Wasser, verdunstet den Alkohol und filtrirt das alkaliunlösliche Benzolsulfamid der secundären Base ab; das Filtrat wird angesäuert und das abgeschiedene Benzolsulfamid der primären Base ebenfalls abfiltrirt resp. ausgeäthert.

Bei quantitativen Bestimmungen sind die Sulfamide vor der Wägung im Exsiccator zu trocknen. Die Abspaltung der Benzolsulfogruppen behufs Gewinnung der freien Basen geschieht in bekannter Weise durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure bei 120—150°

II. Trennung primärer, aliphatischer und hydrocyclischer. Basen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen von secundären.

Die Benzolsulfonirung der Basen sowie die Behandlung mit Natriumalkoholat hat in der schon angegebenen Weise vor sich zu gehen. Nach beendeter Einwirkung des letzteren Reagens verdünnt man mit Wasser, verdunstet den Alkohol, versetzt mit Salzsäure und filtrirt das Gemenge der Sulfamide ab. Nach dem Trocknen löst man dasselbe in wasserfreiem Aether, fügt Natrium in Stückchen hinzu und erwärmt schwach 6—8 Stunden auf dem Wasserbade. Man lässt erkalten, giesst die ätherische Lösung durch ein Filter, giebt Aether zu dem Rückstand im Kölbchen und bewirkt durch Schütteln die Ablösung des dem Natrium lose anhaftenden Salzes; dasselbe lässt sich dann leicht mit dem Spüläther auf dem Filter sammeln. Es liefert bei der Zersetzung mit Salzsäure das Benzolsulfonderivat der primären Base, während das der secundären Base aus dem Aether durch Verdunsten gewonnen wird.

Im Folgenden geben wir einige Bestimmungen, welche die Brauchbarkeit der Methode illustriren¹⁾.

1. 3 g Methylamin chlorhydrat wurden in concentrirter, wässriger Lösung durch Zugabe des Gemisches von Benzolsulfochlorid und Kalilauge benzolsulfonirt. Es bildete sich etwas Dibenzolsulfonderivat, welches durch Kochen mit Natriumalkoholat umgewandelt wurde. Ausbeute an Benzolsulfonmethylamid 6.02 g = 79.3 pCt. der Theorie.

2. 1.01 g Aethylamin-chlorhydrat ergaben, in derselben Weise behandelt, 2.13 g Benzolsulfonäthylamid = 93.4 pCt. der Theorie. Bei der Benzolsulfonirung wurden einige Centigramm des anomalen Dibenzolsulfonamids erhalten.

3. *n*-Propylamin (1 g). Zur Umwandlung des Dibenzolsulfonamids wurde hier $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 12-procentiger Kalilauge gekocht. Ausbeute 3.27 g = 97 pCt. der Theorie.

4. 1 g *n*-Butylamin, wie die vorige Verbindung behandelt, lieferte 2.75 g Benzolsulfonbutylamid = 94.5 pCt. der Theorie.

5. *n*-Heptylamin. Es wurde durch Eintragen des Säurechlorids in die mit Kalilauge versetzte Base benzolsulfonirt. Nachher wurde mit 12-procentiger Kalilauge $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. 1 g Amin lieferte 1.95 g Benzolsulfamid = 88.2 pCt. der Theorie.

¹⁾ Weitere Belege finden sich in der Dissertation von J. Kessler, Freiburg 1903.

6. 0.4 g Dibenzolsulfon-pseudocumidin ergaben bei der Spaltung mit Natriumalkoholat 0.25 g Monobenzolsulfonderivat, gegen 0.26 pCt. der Theorie.

7. 1 g Tetrabenzolsulfon-*m*-phenylendiamin, in derselben Weise gespalten, lieferte 0.55 g dibenzolsulfonirtes Diamin = 94.8 pCt. der Theorie.

8. 0.5 g Butylamin und 0.5 g Diäthylamin ergaben nach der Trennung 1.33 g Benzolsulfonbutylamin = 91.7 pCt. und 1.38 g Benzolsulfondiäthylamin = 95.1 pCt. Die Ueberführung des Dibenzolsulfonamids geschah durch Kochen mit Kalilauge.

9. 0.5 g Amylamin und 0.5 g Piperidin, in derselben Weise getrennt, ergaben 1.1 g Benzolsulfonamylamin = 85.4 pCt. und 1.30 g Benzolsulfonpiperidin = 98 pCt.

10. 1 g Pseudocumidin und 1 g Diamylamin ergaben nach der Trennung, bei welcher Natriumalkoholat verwendet wurde, 1.94 g Benzolsulfonpseudocumidin = 95.5 pCt. und 1.88 g Benzolsulfondiamylamin = 98.9 pCt.

11. 0.5 g Benzolsulfon-camphylamin und 1.5 g Benzolsulfon-diäthylamin wurden gemischt und dann mittels Natrium und Aether getrennt. Dabei wurden 0.49 g = 98 pCt. der ersteren und 1.25 g = 83.3 pCt. der zweiten Verbindung zurückgewonnen.

12. 1 g Heptylamin und 1 g Piperidin lieferten nach der Trennung 2.20 g = 99 pCt. primäres und 2.45 = 92.8 pCt. secundäres Benzolsulfonamid. Die Ueberführung des Dibenzolsulfonderivates geschah durch Kochen mit Kalilauge.

13. 0.3 g Camphylamin und 0.5 g Methylanilin, in derselben Weise getrennt, ergaben 0.5 g = 87 pCt. Benzolsulfoncamphylamin und 1.08 g = 93.9 pCt. Benzolsulfonmethylanilin.

Zum Schluss seien einige Verbindungen beschrieben, welche bei Gelegenheit unserer Trennungsversuche rein dargestellt und analysirt worden sind.

Dibenzolsulfon-äthylamin, $C_2H_5.N(SO_2.C_6H_5)_2$.

Die Verbindung entsteht in kleiner Menge bei dem hier mehrfach erwähnten Benzolsulfonirungsverfahren. Reichlichere Ausbeuten erhält man, wenn man auf eine schwach alkalische Lösung des Monobenzolsulfonderivates überschüssiges Benzolsulfochlorid unter mehrstündigem Schütteln einwirken lässt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 81–82°.

$C_{14}H_{15}NO_4S_2$. Ber. N 4.30, S 19.69.
Gef. » 4.41, » 19.75.

Benzolsulfon-heptdecylamin, $C_{17}H_{35}.NH.SO_2.C_6H_5$.

Die Verbindung wurde aus dem Chlorhydrat des Heptdecylamins, welches wir der Freundlichkeit des Hrn. G. S. Turpin verdanken, dargestellt. Sie krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und

Aether in silberglänzenden Nadeln vom Schmp. 62—63° und zeigt die den Benzolsulfamiden der Fettreihe eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnisse.

$C_{23}H_{41}NO_2S$. Ber. S 8.27. Gef. S 8.10.

Benzolsulfon-*o*-xylidin, $C_8H_9.NH.SO_2.C_6H_5$.

Die in üblicher Weise gewonnene Substanz krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in farblosen Säulen. Schmp. 118°.

$C_{14}H_{15}NO_2S$. Ber. C 64.37, H 5.74, S 12.26.

Gef. » 64.24, » 6.00, » 12.14.

Dibenzolsulfon-*o*-xylidin, $C_8H_9.N(SO_2.C_6H_5)_2$.

Entsteht, wenn man die Benzolsulfonirung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat vornimmt und mit viel überschüssigem Säurechlorid längere Zeit (mehrere Stunden lang) schüttelt. Aus Alkohol werden Nadeln vom Schmp. 155° erhalten.

$C_{20}H_{19}NO_4S_2$. Ber. S 15.96. Gef. S 15.81.

Dibenzolsulfon-*p*-xylidin, $C_8H_9.N(SO_2.C_6H_5)_2$.

Wie die vorige Verbindung erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 186—187°.

$C_{20}H_{19}NO_4S_2$. Ber. N 3.49, S 15.96.

Gef. » 3.66, » 16.06.

Benzolsulfon-pseudocumidin, $C_9H_{11}.NH.SO_2.C_6H_5$.

Wurde in der üblichen Weise dargestellt. Aus 50-procentigem Alkohol erhält man seidenglänzende, farblose Blättchen, welche bei 130—137° schmelzen.

$C_{15}H_{17}NO_2S$. Ber. N 5.09, S 11.63.

Gef. » 5.28, » 11.66.

Dibenzolsulfon-pseudocumidin, $C_9H_{11}.N(SO_2.C_6H_5)_2$.

Wird als Nebenproduct bei der Darstellung des eben erwähnten Monobenzolsulfamids erhalten. Aus Alkohol schiessen dünne, weisse Nadeln vom Schmp. 186—187° an.

$C_{21}H_{21}NO_4S_2$. Ber. N 3.37, S 15.42.

Gef. » 3.61, » 15.37.

Benzolsulfon-äthyl-*p*-xylidin. $C_8H_9.N(C_2H_5).SO_2.C_6H_5$.

Das Benzolsulfon-*p*-xylidin lässt sich leicht nach der Methode von Hinsberg¹⁾ äthyliren, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl und einer Auflösung von Natrium in Alkohol versetzt (etwas

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 178.

mehr als je ein Mol.-Gew.), sodann 2 Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Weisse, sternförmig gelagerte Nadeln aus 50-procentigem Alkohol. Schmp. 70°.

$C_{16}H_{19}NO_2S$. Ber. N 4.84, S 11.07.
Gef. » 4.98, » 10.86.

Aethyl-*p*-xylylidin, $C_8H_9.NH.C_2H_5$.

Entsteht bei der Verseifung der vorigen Verbindung mit concentrirter Salzsäure bei 150°. Lichtbrechendes Oel von naphthalinartigem Geruch; färbt sich an der Luft dunkel. Sdp. 222—223° bei 748 mm Druck.

$C_{10}H_{15}N$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.45.

Tetrabenzolsulfon-*m*-phenylendiamin, $C_6H_4[N(SO_2.C_6H_5)_2]_2$.

Wird am leichtesten erhalten, wenn man das Dibenzolsulfonderivat mit wenig Kalilauge und viel Benzolsulfochlorid längere Zeit schützt. Bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aceton weisse, silberglänzende Blättchen, welche ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, dagegen leicht löslich in Aceton und Chloroform sind. Schmp. 217°.

$C_{30}H_{24}N_2O_8S_4$. Ber. C 53.89, H 3.6.
Gef. » 53.67, » 3.9.

Tetrabenzolsulfon-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4[N(SO_2.C_6H_5)_2]_2$.

Darstellung wie bei der vorigen Verbindung. Beständig gegen kochende, 12-procentige Kalilauge; wird aber durch Natriumalkoholat in der Wärme zerlegt. Aus verdünntem Aceton werden Nadeln vom Schmp. 235—236° erhalten.

$C_{30}H_{24}N_2O_8S_4$. Ber. C 53.89, H 3.60, N 4.2.
Gef. » 53.68, » 3.87, » 4.4.

Benzolsulfon-*m*-toluidin, $C_7H_7.NH.SO_2.C_6H_5$.

In der üblichen Weise dargestellt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Krusten. Schmp. 80°.

$C_{13}H_{13}NO_2S$. Ber. S 12.95. Gef. S 13.08.