

Mitteilungen.

414. Julius Schenkel: Über einige Reaktionen des Trischwefligsäureesters des α, γ, α' -Trioxy-piperidins.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbertechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Im Jahre 1908 zeigten H. Bucherer und J. Schenkel¹⁾, daß durch Kochen von Pyridin mit überschüssigem Natriumbisulfid das Natriumsalz des Trischwefligsäureesters des α, γ, α' -Trioxy-piperidins entsteht. Wendet man das Pyridin im Überschuß an, so ist die Ausbeute an dieser Verbindung keineswegs quantitativ, sondern es treten infolge Zustandekommens eines Gleichgewichtes höchstens $\frac{2}{3}$ des Natriumbisulfits in Reaktion.

Im Folgenden sollen nun einige Reaktionen dieser Verbindung beschrieben werden, die der Kürze halber als »Ester« bezeichnet werden möge.

Zur quantitativen Bestimmung des Esters kann man ihn mit Alkali zersetzen und das entstehende Ammoniak titrieren. Außerdem läßt er sich auf Grund des Umstandes titrimetrisch bestimmen, daß er sich in mit Bicarbonat im Überschuß versetzter Lösung mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid quantitativ umsetzt. Mit letzterem geht der Ester eine leicht lösliche Verbindung ein, welche sich mit Alkali blutrot färbt und auf Zusatz von Säuren die ursprüngliche gelbbraune Farbe wieder annimmt. Die Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Läßt man das Diazoniumchlorid dagegen in saurer Lösung auf den Ester einwirken, so trübt sich die anfangs gelbe Lösung rasch, und es scheidet sich ein voluminöser, gelber Niederschlag in Flocken ab. Er zersetzt sich noch in feuchtem Zustand unter lebhafter Gasentwicklung zu einem roten, harzigen Produkt, welches schwefelfrei ist.

Offenbar spielt hierbei die aus dem überschüssigen Bisulfid durch Salzsäure frei gemachte schweflige Säure eine Rolle.

¹⁾ Diese Berichte 41, 1346 [1908].

Da die Reindarstellung des Esters umständlich ist¹⁾, so wurde zu allen Versuchen die ursprüngliche Lösung benutzt, aus der durch Abdestillieren das überschüssige Pyridin entfernt worden war. Freilich zersetzt sich dabei ein kleiner Teil des Esters.

Der Versuch, die freie Iminogruppe des Esters in sodaalkalischer Lösung zu benzoylieren, führte zu einem unerwarteten Ergebnis: das gesamte Benzoylchlorid, in welchen Mengen es auch hinzugefügt werden mochte, wurde quantitativ in Benzoessäureanhydrid übergeführt, während der Ester unverändert blieb.

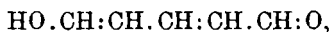
Ebenso wird Phenylhydrazin von der heißen Lösung des Ester-Bisulfid-Gemisches rasch in Phenylhydrazin-*N*-sulfonsäure verwandelt, während in Abwesenheit des Esters stundenlanges Kochen erforderlich ist²⁾.

In beiden Fällen wirkt der Ester demnach in der Art eines Katalysators.

Spaltet man in der Wärme die Schwefligsäureester-Gruppen durch starke Mineralsäuren ab, so färbt sich die Flüssigkeit lebhaft rot. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Kochsalzes und nach genügendem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine braune, sirupöse Masse von eigenartigem Geruch. Nach Verdünnen mit Wasser und Kochen der Lösung mit Tierkohle zeigt sie eine rotbraune Farbe. Alkali scheidet eine geringe Menge heller Flocken ab, gleichzeitig entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Pyridin.

Es gelang nicht, andere Abbauprodukte zu fassen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich primär Trioxy-piperidin bildet, aber dieses scheint sehr unbeständig zu sein und unter Wasserabspaltung sofort in Pyridin überzugehen.

In der früheren Abhandlung³⁾ wurde ausgeführt, daß bei der Spaltung des Esters mit Alkali neben Ammoniak das Auftreten einer Verbindung mit fünfgliedriger Kohlenstoffkette zu erwarten sei, die mit dem von Zincke angenommenen Glutaconaldehyd,



identisch sein sollte.

Es ist nun in der Tat gelungen, diesen hypothetischen Aldehyd in der Form seines Dianilids zu isolieren.

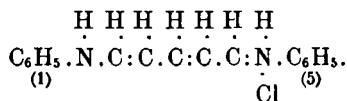
Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung des mit Alkali gekochten Esters mit Anilin und konzentrierter Salzsäure, so entsteht

¹⁾ Diese Berichte 41, 1350 [1908].

²⁾ Bucherer und Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. [2] 79, 379 [1909].

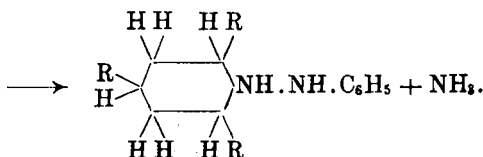
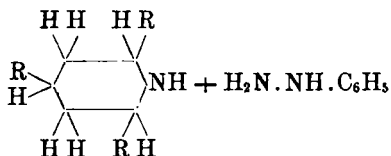
³⁾ loc. cit.

das von Th. Zincke¹⁾ und W. König²⁾ beschriebene Dianilid, oder, wie es W. König nennt, das Chlorhydrat des Phenylamino-(1)-phenylimino-(5)-piperylens,



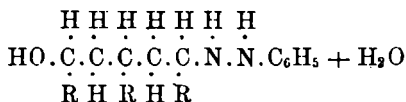
Damit ist eine interessante Analogie zu den Pyridinfarbstoff-Synthesen von Th. Zincke und W. König gefunden.

Während hiernach der Ester durch Alkali in Glutaconaldehyd, Ammoniak und Sulfit zerlegt wird, reagiert er mit Phenylhydrazin in absolut anderer Weise. Auch hier tritt Ammoniakabspaltung ein, aber es entsteht nicht etwa Aldehyd, der dann sekundär sich mit Phenylhydrazin umsetzt, sondern die Iminogruppe wird einfach durch Phenylhydrazin in der Weise substituiert, daß die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe des letzteren mit der Iminogruppe des Esters als Ammoniak fortgehen und der Phenylhydrazinrest an ihre Stelle tritt:



So entsteht eine Verbindung, die man demnach als das Natriumsalz des *N*-Anilino-trischwefligsäureesters des α, γ, α' -Trioxypiperidins bezeichnen kann.

Man könnte einwenden, daß diese neue, mit zwei Molekülen Wasser krystallisierende Verbindung nicht obige Formel, sondern die Formel



mit offener Kohlenstoffkette besäße.

¹⁾ Ann. d. Chem. **330**, 361 [1904]; **333**, 296 [1904]; **338**, 107 [1905]; **339**, 193 [1905].

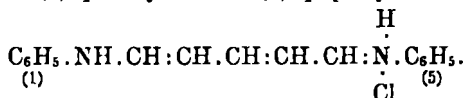
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **69**, 105 [1904]; **70**, 19 [1904].

Das Verhalten der Verbindung beim Trocknen im Vakuum scheint jedoch für erstere Formel zu sprechen. Beide Moleküle Krystallwasser der über Schwefelsäure getrockneten, äußerst hygroskopischen Substanz gehen beim Trocknen im Vakuum über 100° fort; in feuchter Atmosphäre werden aber schnell mehr als 3 Moleküle Wasser aufgenommen, und nach nochmaligem Trocknen über Schwefelsäure erhält man wieder das ursprüngliche Gewicht der Verbindung mit 2 Molekülen Wasser.

Dieses Verhalten ließe sich durch die zweite Formel wohl nur sehr gezwungen erklären. Auch konnte nicht konstatiert werden, daß ein Molekül Wasser sich leichter eliminieren läßt als das zweite, was in diesem Falle doch wohl anzunehmen wäre.

Experimentelles.

Phenylamino-(1)-phenylimino-(5)-piperülen-Chlorhydrat,



10 ccm einer 3.4 g Ester enthaltenden Lösung wurden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit konzentrierter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Dann wurde gekocht, bis die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, nach dem Abkühlen 20 ccm Alkohol hinzugefügt und vom abgeschiedenen Sulfit abfiltriert. Nach dem Zusatz von 2 g Anilin wurde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Dianilid fiel sofort in roten Nadelchen aus. Schmp. 141—143°.

Man kann auch so verfahren, daß man das heiße alkoholische Gemisch von Aldehyd und Anilin in verdünnte Salzsäure einlaufen läßt oder auch die alkoholische Lösung des Aldehyds zu einer Lösung von Alkohol, Salzsäure und Anilinchlorhydrat gibt. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 50° getrocknet, wobei sie 1 Mol. Krystallwasser verlor. Schmp. 141°.

0.4345 g Sbst.: 0.025 g H₂O.

C₁₇H₁₇N₂Cl + H₂O. Ber. H₂O 5.95. Gef. H₂O 5.91.

0.1396 g Sbst.: 0.3678 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 9.1 ccm N (17°, 742 mm).

C₁₇H₁₇N₂Cl. Ber. C 71.67, H 6.02, N 9.86.
Gef. » 71.85, » 6.43, » 9.62

Natriumsalz des *N*-Anilino-trischwefligsäureesters
des α, γ, α' -Trioxy-piperidins.

100 ccm einer 34 g Ester enthaltenden Lösung wurden mit Natronlauge genau neutralisiert und am Rückflußkühler mit einem Über-

schuß von Phenylhydrazin gekocht. Die sofort auftretende starke Ammoniakentwicklung hörte nach 3 Stunden fast vollkommen auf.

Man ließ erkalten und trennte im Scheidetrichter die schwere Salzlösung von der auf ihr schwimmenden wäßrigen Phenylhydrazinschicht. Letztere enthielt das Reaktionsprodukt und außerdem noch viel Sulfid. Das Phenylhydrazin wurde durch Ausäthern entfernt und das Reaktionsprodukt durch fraktioniertes Fällen mit Alkohol vom Sulfid getrennt. Aus dem sulfidfreien Filtrat wurde die Anilidoverbindung zum größten Teil durch starken Zusatz von absolutem Alkohol gefällt. Ein Teil krystallisierte erst nach mehreren Stunden aus. Durch Lösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol wurde die Verbindung völlig rein erhalten.

Die Substanz ist rein weiß. Sie ist äußerst hygroskopisch und krystallisiert mit Krystallwasser aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen aus.

Gegen 180° beginnt sich der Anilidoester im Röhrchen beim schnellen Erhitzen zu zersetzen. Gegen Alkali ist er beständiger als der Pyridinester; erst in der Wärme zersetzt er sich. Mit Bleiacetat gibt er in der Kälte einen schwer löslichen Niederschlag, desgleichen beim Erwärmen mit HgCl_2 .

Kocht man ihn mit starken Mineralsäuren, so färbt sich seine Lösung dunkelrot, und ein rotes Harz scheidet sich ab.

Mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gibt er in Gegenwart von überschüssigem Bicarbonat eine rotbraune Färbung, die mit Alkali in braunschwarz umschlägt.

In saurer Lösung gibt er mit derselben Diazolösung einen blutroten Niederschlag, der sich nach dem Trocknen anscheinend nicht weiter zersetzt.

Die exsiccatorrockne Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche sie erst bei längerem Erhitzen auf 100° im Vakuum verliert.

2.1177 g Sbst.: 0.1491 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 6.949. Gef. H_2O 7.040.

0.1866 g Sbst.: 0.1781 g CO_2 , 0.0619 g H_2O . — 0.1242 g Sbst.: 0.0504 g Na_2SO_4 . — 0.1265 g Sbst.: 0.1697 g BaSO_4 . — 0.1666 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 747 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 25.48, H 3.28, N 5.40, S 18.53, Na 13.32.
Gef. „ 25.30, „ 3.71, „ 5.89, „ 18.42, „ 13.16.