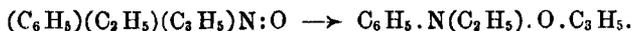


**64. Jakob Meisenheimer, Hellmuth Greeske und
Amalie Willmersdorf: Über das Verhalten von Allyl- und
Benzyl-aminoxyden gegen Natronlauge.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1921.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ ist gezeigt, daß Methyl-allyl-anilin-*N*-oxyd durch Natronlauge in *N*-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin umgelagert wird. Die nachstehend beschriebenen Versuche sind in der Absicht angestellt, den Ausdehnungsbereich dieser neuen Reaktion kennen zu lernen. Es konnte kaum ein Zweifel bestehen, daß der Ersatz der Methylgruppe im Ausgangsmaterial durch andere Alkylreste für den Reaktionsverlauf ohne besondere Bedeutung sein werde. Diese Erwartung hat sich bestätigt: Auch Äthyl-allyl-anilin-*N*-oxyd läßt sich durch Natronlauge glatt umlagern; es liefert *N*-Äthyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin:



Eine weitere Frage war, ob die Neigung zur Umlagerung erhalten blieb, wenn die Phenylgruppe gegen einen aliphatischen Rest ausgetauscht wurde. Das ist nicht der Fall: Dialkyl-allyl-aminoxyde sind gegen Alkalien überraschend beständig und zersetzen sich nur allmählich unter Bildung von Dialkylamin. Die im Falle der Umlagerung zu erwartenden *N,N*-Dialkyl-*O*-allyl-hydroxylamine sollten nach den Untersuchungen von W. Lossen und seinen Schülern über alkylierte Hydroxylamine niedrig siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Basen sein. Solche konnten nicht nachgewiesen werden; Dialkyl-allyl-aminoxyde werden also durch Natronlauge nicht in Hydroxylamin-Derivate umgewandelt.

Daß die zum Stickstoffatom β -ständige Doppelbindung im Allylrest für den Eintritt der Umlagerung ausschlaggebend war, stand fest. Es war zu entscheiden, ob analog gebaute Radikale, z. B. die Cinnamyl- oder die Benzylgruppe, ähnlich locker an das Stickstoffatom gebunden waren. Der Versuch ist bisher nur mit Methylbenzyl-anilinoxyd durchgeführt worden; es läßt sich leicht in *N*-Methyl-*O*-benzyl-*N*-phenyl-hydroxylamin umlagern. Die große Beweglichkeit des Restes bleibt also erhalten, wenn die Doppelbindung im Allylrest durch einen Benzolkern ersetzt wird.

¹⁾ B. 52, 1667 [1919].

1. Äthyl-allyl-anilin-*N*-oxyd.

(Bearbeitet von H. Greeske.)

Äthyl-allyl-phenyl-hydroxyl-ammonium-Pikrat.

17 g Äthyl-allyl-anilin¹⁾ werden zu einer 1,74 g aktiven Sauerstoff enthaltenden Lösung von Benzopersäure²⁾ in etwa 300 — 400 ccm Benzol unter Köhlen mit Eiswasser hinzugegeben. Die sich rasch hellgrün färbende Lösung bleibt 10 Min. in Eiswasser stehen und wird dann mit 20 g (etwas weniger als 1 Mol.) in kaltem Benzol gelöster Pikrinsäure versetzt. Die sich aus der jetzt dunkelbraunen Flüssigkeit abscheidenden Krystalle werden abgesaugt; die Mutterlauge gibt nach dem Einengen im Vakuum noch geringe Krystallabscheidung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man derbe, glitzernde Krystallkörner vom Schmp. 120—122°. Die Ausbeute an reinem Material beträgt 50—70 % d. Th.

0.1649 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 22.0 ccm trocken. N (17°, 765 mm).

C₁₁H₁₅ON, C₆H₅O₇N₃ (406.3). Ber. C 50.23, H 4.47, N 13.79.

Gef. » 50.17, » 4.66, » 13.72.

Das Pikrat ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in Wasser sehr wenig löslich.

Oxydation mit Caroscher Säure und Umlagerung in *N*-Äthyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin.

20 g Äthyl-allyl-anilin werden mit einer aktiven Sauerstoff im Überschuß (etwa 1.3 Grammatome) enthaltenden Lösung von neutralisierter Caroscher Säure turbiniert. Durch Kühlung mit kaltem Wasser erhält man die Temperatur zwischen 25 und 35° und gibt ab und zu etwas Pottasche-Lösung hinzu, so daß die Flüssigkeit ganz schwach sauer bleibt. Die Oxydation ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe mit Pottasche kein Öl mehr abscheidet, was gewöhnlich nach 2 Stdn. der Fall ist. Nun macht man mit Natronlauge deutlich alkalisch und äthert aus, um Verunreinigungen zu entfernen. Die ausgeätherte wäßrige Flüssigkeit wird mit 100 ccm konz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die Lösung trübt sich, wird dunkler, und es destilliert ein hellgelbes Öl von stechendem Geruch über. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp_{15–16mm} 104°. Ausbeute 13—15 g.

¹⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von E. Wedekind, A. 318, 97 [1901].

²⁾ N. Prileshajew, C. 1911, I 1279.

0.0622 g Sbst.: 0.1701 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1286 g Sbst.: 0.3522 g CO₂, 0.1014 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 8.9 ccm trockn. N (21°, 768 mm). — 0.1129 g Sbst.: 7.6 ccm trockn. N (18°, 756 mm).

C₁₁H₁₅ON (177.2). Ber. C 74.52, H 8.53, N 7.91.
Gef. » 74.60, 74.66, » 8.74, 8.82, » 7.96, 7.86.

Das *N*-Äthyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin ist ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Öl, das sich beim Aufbewahren allmählich dunkler färbt. In seinen Reaktionen gleicht es durchaus der früher beschriebenen Methylverbindung; doch gelang es vorläufig nicht, die Doppelbindung im Allylrest zu reduzieren. Sowohl nach dem Verfahren von Skita, wie bei der Reduktion mit Palladiummoor blieb die Substanz vollkommen unangegriffen.

2. Diäthyl-allyl-amin-*N*-oxyd.

(Bearbeitet von A. Willmersdorf¹⁾)

Diäthyl-allyl-amin ist von A. Rinne²⁾ und von C. Liebermann und C. Paal³⁾ durch Zusammengeben von Äthyljodid und Allylamin dargestellt worden. Wir gingen vom Diäthylamin aus und setzten dieses mit Allylbromid um:

Zu einer Lösung von 30 g käuflichem Diäthylamin in 60 ccm absol. Alkohol, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben befindet, läßt man 50 g (1 Mol.) Allylbromid langsam zutropfen. Die Lösung färbt sich gelbbraun und gerät ins Kochen; durch Eintauchen in kaltes Wasser wird ein zu stürmischer Verlauf der Reaktion verhindert. Zur Beendigung der Umsetzung erhält man schließlich mehrere Stunden in gelindem Sieden. Die Flüssigkeit wird nachher mit einigen ccm Salzsäure versetzt und zur Vertreibung des Alkohols und etwa im Überschuß vorhandenen Allylbromids auf dem Wasserbade eingedampft. Der hinterbleibende dunkelbraune Sirup wird mit verd. Natronlauge destilliert und das übergehende Gemisch von Diäthylamin und Diäthyl-allyl-amin in Salzsäure aufgefangen. Im Destillationsrückstand bleibt viel quartäres Diäthyl-diallyl-ammoniumbromid. Der Inhalt der Vorlagen wird wieder eingedampft und das Salzgemisch jetzt mit 30-proz. Natronlauge zerlegt. Die überdestillierenden Amine werden in mit Kältemischungen sehr gut gekühlten Vorlagen aufgenommen. Das noch stark wasserhaltige Destillat trocknet man mit festen Kalistücken. Bei einem Versuch, die Amine über metallischem Natrium zu trocknen, trat unter Wasserstoff-Entwicklung eine ständig zunehmende Trübung auf; schließlich verwandelte sich die ganze Flüssigkeit in eine gelbe, breiige Masse. Von der Verwendung von Natrium muß daher Abstand genommen

¹⁾ Über diesen und die folgenden Abschnitte vergl. man deren Inaugural-Dissertation, Universität Greifswald, 1920.

²⁾ A. 168, 265 [1873]. ³⁾ B. 16, 526 [1883].

werden. Die getrockneten Amine werden mit einer gut wirkenden Siedekolonne rektifiziert. Die erste und zugleich größte Fraktion (58—85°) besteht im wesentlichen aus Diäthylamin, zwischen 85° und 105° geht sehr wenig über; die dritte Fraktion (Sdp. 105—113°, Hauptmenge zwischen 110° und 111°) enthält das tertiäre Amin. Ausbeute an letzterer Fraktion 13—14 g, d. s. 30% d. Th.

Diäthyl-allyl-amin-Pikrat.

10 g rohes Diäthyl-allyl-amin werden in der gleichen Menge absol. Alkohols gelöst und mit der berechneten Menge in heißem Alkohol gelöster Pikrinsäure (20 g) versetzt. Es scheidet sich ein dichter, gelber, feinkristallinischer Niederschlag aus, den man nach völligem Erkalten absaugt. Ausbeute 20 g (65% d. Th.). Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen ein dunkelrotbraunes Öl, das in der Hauptsache aus Diäthylamin-Pikrat bestehen dürfte. Wir stellten zum Vergleich dieses Pikrat aus reinem Diäthylamin dar und konnten feststellen, daß Diäthylamin-Pikrat tatsächlich nur als nicht kristallisierendes, dunkelrotbraunes Öl zu erhalten ist. Der Schmelzpunkt des Diäthyl-allyl-amin-Pikrats lag nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 94—95.5°; ein schärferer Schmelzpunkt war auch durch vielmaliges weiteres Krystallisieren nicht zu erreichen.

0.1003 g Sbst.: 14.2 ccm trockn. N (20°, 760 mm).

$C_7H_{15}N$, $C_6H_3O_7N_3$ (342.2). Ber. N 16.37. Gef. N 16.50.

Derbe unregelmäßige Prismen, die in Wasser mäßig, in Alkohol leichter, in Äther nicht löslich sind.

Aus dem Pikrat gewinnt man in folgender Weise ganz reines Diäthyl-allyl-amin: 30 g Pikrat werden mit konz. Salzsäure zerlegt, die Hauptmenge der Pikrinsäure mit Nitro-benzol, die letzten Reste mit Äther weggenommen, die Chlorhydrat-Lösung eingedampft und zum Schluß wie oben mit konz. Natronlauge zerlegt. Das mit Kali gut getrocknete Amin destilliert vollkommen einheitlich bei 110° unter 758 mm Druck. Ausbeute 9.5 g, also fast theoretisch. A. Rinne hat den Siedepunkt zu 100—103° angegeben, C. Liebermann und C. Paal fanden ihn bei 110—113°.

Das reine Diäthyl-allyl-amin besitzt einen schwach ammoniakalischen, kaum noch unangenehm zu nennenden Geruch, der typische Heringsgeruch der einfacheren aliphatischen Basen ist verschwunden. Es löst sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser schwerer und bedarf davon bei Zimmertemperatur des etwa 20-fachen Volumens; durch Zusatz von Kali läßt es sich aus seiner wäßrigen Lösung abscheiden.

Diäthyl-allyl-hydroxyl-ammonium-Pikrat.

Diäthyl-allyl-amin läßt sich durch Wasserstoffsperoxyd recht glatt zum Aminoxyd oxydieren: 20 g tertiäres Amin werden mit einem großen Überschuß 10-proz. Hydroperoxyd-Lösung (800 ccm) in einer Stöpselflasche geschüttelt. Das Amin löst sich unter schwacher Erwärmung rasch auf, und die Oxydation schreitet schnell voran, wie man an der Abnahme des eigentlichen Amingeruches gut verfolgen kann. Schon nach 1 Stde. hat sich der Geruch beträchtlich verloren, und nach 3 Stdn. ist er ganz verschwunden. Es bleibt nur ein schwacher, süßlich unangenehmer, aromatischer Geruch zurück. Zur sicheren Vollendung der Oxydation läßt man über Nacht stehen, äthert dann aus und dampft die wäßrige Lösung im Vakuum bei 50—55° Badtemperatur ein; zur Zerstörung des Wasserstoffsperoxyds wirft man ein Platinschnitzelchen in die Flüssigkeit. Der hinterbleibende Sirup wird mit wenig Wasser aus dem Destillationskolben herausgespült und mit heißer wäßriger Pikrinsäure-Lösung unter Vermeidung eines Überschusses gefällt. Das Pikrat fällt als feiner, hellgelber Niederschlag aus. Geht man von reinem Diäthyl-allyl-amin aus, so beträgt die Ausbeute annähernd 70 % d. Th.; bei Verwendung von roher, nur durch Rektifikation gereinigter Base ist die Ausbeute nur etwa 10 % schlechter, das Produkt aber ebenso rein. Da die Reindarstellung desamins recht lästig und verlustreich ist, empfiehlt es sich, die rohe Base für die Oxydation zu benutzen

0.1000 g Sbst.: 0.1583 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 14.3 ccm trocken. N (20°, 770 mm).

C₇H₁₅ON, C₆H₅O₇N₃ (358.2). Ber. C 43.29, H 5.03, N 15.64.
Gef. » 43.17, » 5.10, » 16.05.

Das Pikrat läßt sich aus Alkohol oder Wasser gut umkrystallisieren, aus Wasser kommt es in feinen, dünnen Nadeln, aus Alkohol in flachen, derben Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°.

Umlagerungsversuche.

Nach Erfahrungen mit anderen Aminoxyden wurde von vornherein darauf verzichtet, das Diäthyl-allyl-amin *N*-oxyd in reinem Zustande darzustellen, sondern es wurde für die Umlagerungsversuche immer direkt das Pikrat benutzt, d. h. es wurde das Pikrat in das Chlorhydrat übergeführt und dieses mit Natronlauge gekocht. Nachdem die ersten Versuche eine unerwartet große Widerstandsfähigkeit des Aminoxyds ergeben hatten, wurde der Reaktionsverlauf schließlich durch Kjeldahl-Bestimmungen quantitativ verfolgt:

10.00 g Aminoxyd-Pikrat wurden mit größter Sorgfalt durch Salzsäure und Nitro-benzol zerlegt, alle Pikrinsäure und alles Nitro-benzol durch oftmaliges Ansäuern entfernt, die salzsäure Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und auf genau 100 ccm aufgefüllt. Stickstoffgehalt (in 5 ccm bestimmt) 0.384 g; auf die 10.00 g angewandtes Pikrat berechnen sich 0.391 g Aminoxyd-Stickstoff, 2% sind also bei der Umwandlung in das Chlorhydrat verloren gegangen. Die verbleibenden 95 ccm (mit 0.365 g Stickstoff) wurden mit 100 ccm Wasser in einen Jenaer Rundkolben übergespült und nach Zusatz von 40 g festem Ätznatron am Rückflußkühler gekocht. Am Ende des Kühlers war ein Peligot-Rohr mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure angeschlossen. Nach 6-stündigem Kochen wurde die Kühlung abgestellt und die entstandene flüchtige Base in die vorgelegte Säure hinübergetrieben. Es wurden 35.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure neutralisiert, entsprechend 0.050 g Stickstoff. Dieser flüchtige Anteil lieferte nur öliges Pikrat, das sich genau wie Diäthylamin-Pikrat verhielt; die flüchtige Base war also Diäthylamin.

Im nicht flüchtigen Rückstand waren einer Kjeldahl-Bestimmung zufolge noch 0.294 g Stickstoff (statt 0.315 g). Nach Neutralisation mit Salzsäure und Abtrennung des Chlornatriums mit Alkohol ließ sich daraus durch Zusatz von Pikrinsäure nur Diäthyl-allyl-aminoxyd-Pikrat isolieren. Ein wesentlicher Teil war in ölige, nicht identifizierbare Produkte übergegangen.

Diäthyl-allyl-amin-*N*-oxyd bleibt also selbst bei stundenlangem Kochen mit starker Natronlauge z. T. unverändert, während Methyl-allyl-anilin-*N*-oxyd unter diesen Bedingungen in wenigen Minuten vollständig in *N*-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin umgelagert wird. Ein Teil des Diäthyl-allyl-aminoxyds zerfällt unter Bildung von Diäthylamin, ein anderer Anteil zersetzt sich in unaufgeklärter Weise. *N*-Diäthyl-*O*-allyl-hydroxylamin entsteht nicht.

3. Dimethyl-allyl-amin-*N*-oxyd.

(Bearbeitet von A. Willmersdorf.)

Dimethyl-allyl-amin ist zuerst von A. Partheil und H. von Broich¹⁾, später von L. Knorr und P. Roth²⁾ durch Einwirkung von Allylbromid ($\frac{1}{2}$ Mol.), bzw. -jodid (1 Mol.) auf alkoholische Lösungen von Dimethylamin erhalten worden. Angaben über Ausbeuten liegen nicht vor. Wegen der Unreinheit des käuflichen Präparates stellten wir uns alles verwendete Dimethylamin selbst aus *N*-Dimethyl-anilin in bekannter Weise³⁾ dar. Nach mehreren vergeb-

¹⁾ B. 30, 619 [1897]. ²⁾ B. 39, 1427 [1906].

³⁾ A. Baeyer und H. Caro, B. 7, 963 [1874]. Über die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln vergl. man eine demnächst in Liebigs Annalen erscheinende Abhandlung »Über optisch aktive Amin-oxyde«, wo die Darstellung von Methyl-äthyl-amin genau beschrieben ist.

lichen Versuchen, gute Ausbeuten an tertiärem Amin zu erzielen, kehrten wir schließlich zu dem Verfahren von Partheil und von Broich zurück und ließen auf etwa 20-proz. alkoholische Lösungen von Dimethylamin Allylbromid einwirken. Der Verlauf des Versuchs entsprach in jeder Hinsicht den beim Diäthyl-allyl-amin gemachten Angaben, nur sind die Ausbeuten noch wesentlich schlechter: Aus 30 g Dimethylamin erhält man bei Verwendung von 1 Mol. Allylbromid nur 6–7 g zwischen 58° und 70° siedendes, unreines Dimethyl-allyl-amin, das sind nur etwa 10 % d. Th. Die Ausbeuten bleiben etwa die gleichen, wenn man das Allylbromid auf die Hälfte verringert; es entsteht dann weniger quartäres Salz und bleibt mehr sekundäres Amin unverändert; aber da das letztere wegen seines niederen Siedepunktes (+ 7°) doch fast völlig verloren geht, so ist der einzige Vorteil der, daß man weniger Allylbromid verbraucht. Da das rohe Dimethyl-allyl-amin sich für die Oxydation als brauchbar erwies, haben wir auf die Reindarstellung desamins verzichtet und uns damit begnügt, festzustellen, daß das aus unserem Präparat gewonnene Pikrat den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 95° zeigte.

Dimethyl-allyl-hydroxyl-ammonium-Pikrat.

Die Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd verläuft genau wie beim Diäthyl-allyl-amin. Das Aminoxyd-Pikrat scheidet sich ziemlich langsam in feinen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt auch hier etwa 60 % d. Th. (23–24 g aus 10 g tertiärem Amin). Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich und fällt noch in großer Verdünnung aus. Läßt man die feinen Nadelchen längere Zeit unter Wasser stehen, so verwandeln sie sich in dunkelgelbe, breite, bandförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt indessen ebenso wie derjenige der Nadeln bei 136° liegt. In Alkohol ist die Löslichkeit größer.

0.1010 g Subst.: 0.1485 g CO₂, 0.0382 g H₂O.

C₅H₁₁ON, C₈H₉O₇N₃ (330.2). Ber. C 40.00, H 4.24.

Gef. » 40.09, » 4.20.

Verhalten gegen Natronlauge.

Das Verhalten des Aminoxyds gegenüber Natronlauge wurde auch in diesem Falle quantitativ untersucht:

10.00 g Pikrat wurden mit Salzsäure zersetzt und das nach dem Verdampfen der Salzsäure hinterbleibende Chlorhydrat zu genau 100 ccm in Wasser gelöst. In 5 ccm davon wurde der Stickstoffgehalt bestimmt: 0.416 g (statt berechnet 0.424 g). Die restlichen 95 ccm (mit 0.395 g Stickstoff) wurden mit Wasser unter Zusatz von 40 g Ätznatron auf etwa 200 ccm ver-

dünnt und gekocht. Nach 6-stündigem Kochen ließen sich 0.054 g Stickstoff (entsprechend 38.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure) in die Vorlage überdestillieren. Die flüchtige Base lieferte ein bei 156° schmelzendes Pikrat und erwies sich dadurch als Dimethylamin, dessen Pikrat bei 156–157° schmilzt (Mischprobe).

Im nicht flüchtigen Rückstand waren noch 0.330 g Stickstoff (statt 0.341 g) vorhanden. Es konnten daraus 4.2 g fast reines Dimethyl-allyl-aminoxid-Pikrat wiedergewonnen werden. Andere Produkte waren nicht aufzufinden. Auch das Dimethyl-allyl-aminoxid ist also recht beständig gegen kochende Natronlauge, zum Teil zersetzt es sich dabei unter Abspaltung des Allylrestes und Bildung von Dimethylamin.

4. Methyl-benzyl-anilin-*N*-oxyd.

(Bearbeitet von A. Willmersdorf.)

Methyl-benzyl-anilin läßt sich nach den Angaben E. Wedekinds¹⁾ aus Monomethyl-anilin und Benzylchlorid leicht gewinnen. Es ist zweckmäßig, nach Beendigung der Anlagerung in verd. Salzsäure zu lösen und etwa noch vorhandenes Benzylchlorid mit Wasserdampf abzublasen. Die Ausbeute beträgt über 60% d. Th., Sdp.₃₆ 187–188°. Farblose, sich bald braun färbende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, in verdünnten Säuren schwer, in Wasser nicht löslich, mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Das Pikrat scheidet sich aus alkoholischer Lösung in nadligen Prismen vom Schmp. 127° aus.

0.1020 g Sbst.: 11.9 ccm trockn. N (22°, 760 mm).

$C_{14}H_{15}N$, $C_6H_5O_7N_3$ (426.2). Ber. N 13.14. Gef. N 13.50.

Methyl-benzyl-phenyl-hydroxyl-ammonium-Pikrat.

Methyl-benzyl-anilin wird von Wasserstoffsperoxyd nicht angegriffen, beim Verrühren mit Caroscher Säure allmählich verharzt. Die Oxydation zum Aminoxyd gelingt nur mit Benzopersäure:

10 g Methyl-benzyl-anilin werden mit einer 1.8 g aktiven Sauerstoff (mehr als den doppelten Überschuß) enthaltenden benzolischen Benzopersäure-Lösung vermischt. Nach 6 Stdn. sind noch 0.42 g aktiver Sauerstoff vorhanden, am anderen Tage ist kein Sauerstoff mehr nachweisbar. Die Isolierung des gebildeten Aminoxyds gestaltete sich sehr schwierig. Mit Pikrinsäure entsteht keine Fällung, weil das Pikrat des Aminoxyds in Benzol sehr löslich ist. Nach vielen vergeblichen Versuchen zeigte sich, daß man das Oxyd mit Wasser aus der Benzol-Lösung ausschütteln kann: Nachdem die Oxydationslösung über Nacht gestanden hat, schüttelt man mit etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser gründ-

¹⁾ B. 32, 519 [1899].

lich durch und wiederholt das so oft, bis auf Zusatz von gesättigter Pikrinsäure-Lösung zu einer Probe des wäßrigen Auszuges kein Niederschlag mehr entsteht (15—20-mal). Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden durch Ausäthern von Benzol befreit (andernfalls fällt das Pikrat schmierig aus) und mit Pikrinsäure gefällt. Es entsteht sofort eine dichte, milchige Trübung, die sich allmählich in einen feinen, krystallinischen, gelben Niederschlag verwandelt und zu Boden setzt. Nach starkem Einengen der Mutterlauge scheiden sich nur noch geringe Mengen Pikrat aus. Die Ausbeuten sind außerordentlich unbefriedigend; man erhält nur 4—5 g rohes Pikrat. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 130°.

0 1006 g Sbst.: 0.1996 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 11.3 cem trocken. N (22°, 760 mm).

C₁₄H₁₅O₇N, C₆H₅O₇N₃ (442.2). Ber. C 54.29, H 4.07, N 12.64.

Gef. » 54.11, » 4.12, » 12.94.

Gelbe Prismen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders in Benzol, leicht, in Wasser fast unlöslich sind.

Die Benzol-Lösung, aus der das Aminoxyd herausgewaschen ist, enthält noch viel unverändertes Methyl-benzyl-anilin, das man nach Entfernung der aus der Benzopersäure entstandenen Benzoesäure leicht isolieren kann. Im obigen Versuch wurden 6.6 g in reinem Zustande zurückgewonnen. Um sicher zu sein, daß in dem wiedergewonnenen Amin tatsächlich Methyl-benzyl-anilin vorlag, wurde es erneut der Oxydation mit Benzopersäure-Lösung (2.0 g aktiven Sauerstoff enthaltend) unterworfen. Das gewonnene Pikrat war wesentlich reiner und die Ausbeute besser (5.2 g); aus der Benzol-Lösung konnte nur 1 g tertiäres Amin zurückgewonnen werden.

Umlagerung zum

N-Methyl-*O*-benzyl-*N*-phenyl-hydroxylamin.

Das aus dem Pikrat leicht in üblicher Weise zu gewinnende Chlorhydrat des Methyl-benzyl-anilin-*N*-oxyds krystallisiert in farblosen Nadeln. Seine wäßrige Lösung bleibt auf Zusatz von Natronlauge klar, und selbst nach stundenlangem Stehen läßt sich das Aminoxyd in Form des Pikrats unverändert zurückgewinnen. Beim Erwärmen mit Natronlauge dagegen erfolgt rasch Umlagerung: 5 g Pikrat werden in das Chlorhydrat übergeführt und mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung trübt sich bald, und an der Oberfläche beginnt sich ein gelbes Öl zu sammeln. Das Öl ist mit Wasserdämpfen rückstandslos flüchtig und läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Zur Darstellung in analysenreiner Form reichte das vorhandene Material nicht aus; doch lassen die Reaktionen keinen Zweifel, daß es sich tatsächlich um das erwartete

N-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin handelt. Das Öl ist in verd. Salzsäure unlöslich, löst sich aber in kalter konz. Salzsäure unter Erwärmung auf und fällt auf sofortigen Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Beim Kochen mit starker Salzsäure tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Ein kristallisierendes Pikrat bildet die Substanz nicht. Alle diese Eigenschaften sind für die an Stickstoff und Sauerstoff substituierten Phenyl-hydroxylamine ¹⁾ typisch.

65. Paul Rabe: Zur Kenntnis der China-Alkaloide, XXIII.: Zur Nomenklatur und über Isomerie-Erscheinungen.

[Mitteilung aus d. Chem. Staatsinstitut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 7. Januar 1922.)

Die chemische Erforschung des Chinins hat nach über Jahrzehnte (1820—1908) sich erstreckenden Arbeiten volle Klarheit über die Verkettung der 48 Atome innerhalb des Moleküls von der empirischen Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_2N_2$ gebracht. Nur die recht schwierige Frage nach der räumlichen Anordnung der Atome harret noch der Beantwortung — ich gebe darauf weiter unten näher ein. Man kann daher an eine rationelle Benennung des Chinins, sowie der großen Schar von natürlich vorkommenden oder künstlich gewonnenen Verbindungen herantreten, die gleich dem Chinin der Formel I von der noch unbekanntem Verbindung der Formel III. abstammen.

I. Zur Nomenklatur.

Die Einführung einer rationellen Benennung wird meines Erachtens jetzt zur Notwendigkeit. Denn die Zahl solcher mit Chinin verwandter Stoffe wächst von Jahr zu Jahr mehr an, indem man einerseits die Veredelung dieses wichtigen Heilmittels anstrebt und andererseits auf synthetischem Wege chinin-ähnliche Verbindungen aufzubauen sucht, die ebenfalls fiebertreibende Kraft oder nach den bahnbrechenden Untersuchungen von Julius Morgenroth andere physiologische Wirkungen besitzen. Außerdem ist höchstens von »Chinologen« — so wurden gelegentlich die mit den Alkaloiden der Chinarinde sich befassenden Chemiker, Pharmakologen und Mediziner genannt — das Sich-aneignen der vielen, zudem recht ähnlich klingenden Trivialnamen zu verlangen. Allerdings wird niemand daran denken, die geläufigen Namen der als Heilmittel dienenden China-Alkaloide, also in erster Linie des Chinins selbst, auszumerzen.

¹⁾ B. 52, 1668 [1919].