

Über die Zersetzung aminartiger Stickstoffverbindungen durch Amine

von

Docent Dr. **Br. Lachowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

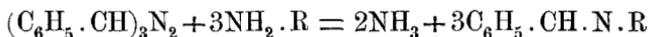
Angesichts der Thatsache, dass Stickstoffverbindungen, in welchen das Stickstoffatom als ein Ammoniakrest sich vorfindet, durch feste Alkalien derart zersetzt werden, dass Ammoniak abgeschieden wird, lag der Gedanke nahe, es können auch organische Basen derartige Zersetzungen bewirken, vorausgesetzt, dass sie eine stärkere Basicität als Ammoniak besitzen. Besonders versprechend scheint die Einwirkung der Amine auf aminartige Verbindungen bei höherer Temperatur zu sein, bei welcher die Basicität eines Amins gegenüber dem Ammoniak am stärksten zum Vorschein kommt.

Von diesem Gedanken geleitet, habe ich mich zunächst mit solchen Verbindungen befasst, in welchen eine schwächere Bindung des Stickstoffatoms im Vergleich zu der Bindung in den Aminen angenommen werden kann. Die Resultate, die ich erhalten habe, erlaube ich mir mitzuthellen.

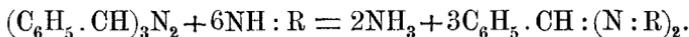
Einwirkung der Amine auf Hydrobenzamid.

Hydrobenzamid reagirt mit den Aminen schon nach schwachem Erwärmen, wobei reichliche Mengen von Ammoniakgas ausgeschieden werden. Die Einwirkung vieler Amine beginnt schon unterhalb 50° , also um 70° niedriger, als für eine intramoleculare Umlagerung des Hydrobenzamids erforderlich ist, wesswegen seine Zersetzung nur der Einwirkung des Amins

zugeschrieben werden kann. Der Process der Zersetzung geht derart vor sich, dass beide Stickstoffatome des Hydrobenzamins in Form von Ammoniak ausgeschieden werden, wozu das betreffende Amin die nöthigen Wasserstoffatome liefert, so dass die Reaction folgendermassen formulirt werden kann:



oder



Als bleibende Producte bilden sich somit die entsprechenden Benzylenderivate. Die Reaction scheint allgemein zu sein; es reagiren in derselben Weise sowohl die aromatischen Amine, wie auch die der Fettreihe. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaction unterstützt und zu Ende gebracht. Weil sich keine Nebenproducte bilden und das Hydrobenzamid leicht im reinen Zustande zu erhalten ist, empfiehlt sich diese Reaction besonders zur Darstellung reiner Benzylidenabkömmlinge, zumal, wie ich mich überzeugte, nicht alle Benzylidenderivate aus Benzaldehyd dargestellt werden können.

Ausser den Aminen zersetzen auch Säureamide das Hydrobenzamid unter Ausscheidung von Ammoniak; weil aber die dazu nöthige Temperatur höher gehalten werden muss, erleidet auch seinerseits ein Theil des Hydrobenzamins die gewöhnliche Umsetzung und es bilden sich, neben einer gewissen Menge Lophins, mehr complicirte Producte.

Auf die eben beschriebene Weise habe ich einige neue Benzylidenderivate dargestellt, von denen die Einen analysirt, die Anderen mit aus Benzaldehyd erhaltenen verglichen wurden.

Anilin und Hydrobenzamid (3 : 1) bilden das von Laurent und Gerhardt dargestellte, später von Cech¹ beschriebene Benzylidenanilin, welches aus Alkohol in grossen rhombischen Tafeln krystallisirt und dessen Schmelzpunkt ich bei 49° gefunden habe (Cech hat 42° angegeben). Das aus Benzaldehyd dargestellte Product besass identische Eigenschaften.

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. XI, 248.

m-Chloranilin, vom Siedepunkte 230° , bildet mit Hydrobenzamid ein dickflüssiges Product von schwachem aromatischem Geruche; dasselbe siedet bei 338° . Der zur Controle aus Benzaldehyd dargestellte Körper besitzt denselben Siedepunkt.

p-Bichloranilin (Cl:Cl, 1:4), vom Schmelzpunkt 63° , reagirt mit Hydrobenzamid ebenso leicht und bildet ein Product, welches aus Alkohol in dünnen Tafeln krystallisirt und bei 84° schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung, mittelst chromsauren Bleies ausgeführt, ergab folgende Werthe:

0·3000 *g* Substanz enthielten $15\cdot2\text{ cm}^3$ Stickstoff bei $t = 24^{\circ}$ und $b = 758\text{ mm}$; es wurde demnach

gefunden	berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$
N. . . . 5·65	5·50

p-Nitranilin, vom Schmelzpunkt 146° , gibt ein aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirendes Product, welches bei 115° schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung (mit Kupferoxyd) hat ergeben:

0·2000 *g* Substanz enthielten 23 cm^3 Stickstoff bei $t = 22\cdot2^{\circ}$ und $b = 746\text{ mm}$; es wurde demnach

gefunden	berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$
N. . . . 12·71	12·38

m-Nitranilin, vom Schmelzpunkt 110° , liefert mit Hydrobenzamid auf dem Wasserbade erwärmt ein Product, welches aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 73° schmilzt (Lazorenko hat 66° gefunden). Eine Stickstoffbestimmung (mit Kupferoxyd) hat in 0·2000 *g* Substanz $23\cdot1\text{ cm}^3$ Stickstoff bei $t = 23\cdot6^{\circ}$ und $b = 748\text{ mm}$ erwiesen. Es wurde somit

gefunden	berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$
N. . . . 12·75	12·38

o-Toluidin liefert mit Hydrobenzamid auf dem Wasserbade erwärmt ein flüssiges Product, welches mit dem aus Benzaldehyd dargestellten als identisch gefunden wurde. Dasselbe siedet ohne Zersetzung bei 309—310° (745 mm).

α -Naphthylamin reagirt mit Hydrobenzamid ebenso leicht und bildet nach Ausscheidung des Ammoniaks ein festes Product, welches aus Alkohol in gelblichen Blättchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 73°.

Eine Stickstoffbestimmung hat in 0.2000 g Substanz den Gehalt von 11.8 cm³ Stickstoff bei $t = 23.4^\circ$ und $b = 749$ mm erwiesen. Es wurde somit

	berechnet
gefunden	für $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$
N. . . . 6.50	6.39

β -Naphthylamin bildet unter denselben Bedingungen ein aus Alkohol in gelblichen kleinen Nadeln krystallisirendes Product, welches bei 101° schmilzt.

Piperidin liefert mit Hydrobenzamid im Verhältniss von 6 : 1 gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt das von Laun¹ aus Benzaldehyd dargestellte und bei 81° schmelzende Benzalpipiril $C_6H_5 \cdot CH : (NC_5H_{10})_2$.

Ausser den aufgezählten reagiren mit Hydrobenzamid auch andere Amine, wie das Amylamin, Diamylamin, Benzylamin, Anisidin, Phenylhydrazin, Rosanilin — unter Ausscheidung von Ammoniak. Säureamide, wie das Valeramid, Benzamid, reagiren erst beim stärkeren Erwärmen, wobei, wie schon oben erwähnt wurde, auch Umsetzungsproducte des Hydrobenzamids erhalten werden. Weder das Amarin, noch das Lophin werden bei der Temperatur, die unter dem Drucke einer Atmosphäre erreicht werden kann, zersetzt.

Das Hydrobenzamid ist nicht der einzige Körper dieser Classe, welcher sich auf die beschriebene Weise mit Aminen umsetzt. Es scheint, dass alle analog constituirten Verbindungen

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1884, 679.

auf dieselbe Weise zersetzt werden. Das Furfuramid zersetzt sich unter der Einwirkung der Amine mit derselben Leichtigkeit. In welcher Weise die NH_2 -Gruppen der Amine dazu beitragen, lässt sich nicht im Voraus bestimmen. Bekanntlich bildet das Furfurol mit den Aminen entweder Additionsproducte eines Moleküls des Furfurols zu zwei Molekülen der Base, wie z. B.



oder Anhydroverbindungen eines Moleküls eines primärenamins mit einem Molekül Furfurol, die aber, nach den Untersuchungen von Schiff², das Eigenthümliche zeigen, dass sie bei der Verbindung mit Säuren die ausgetretenen Wassermoleküle wieder aufnehmen und in die zuerst genannten übergehen. Andererseits liefern manche Aldehyde mit Basen Verbindungen, in welche zwei Moleküle einer primären Base unter Wasserelimination eintreten. Es wäre nun zu entscheiden, ob die Einwirkung der primären Amine auf Furfuramid ähnlich der des Hydrobenzamins stattfindet, oder ob die Reaction sechs Moleküle desamins auf ein Molekül des Furfuramids erfordert. Die bisjetzigen Untersuchungen haben nur erwiesen, dass durch die Einwirkung der Amine auf Furfuramid auch solche Verbindungen erhalten werden können, welche aus Furfurol nicht dargestellt werden können.

Einwirkung von Piperidin auf Säureamide.

Wie schon oben erwähnt wurde, scheiden Säureamide die Stickstoffatome aus Hydrobenzamid in Form von Ammoniak aus. Werden aber Säureamide der Einwirkung stärkerer Basen ausgesetzt, so zersetzen sie sich selbst unter Verlust ihres Stickstoffatoms. Die Reaction scheint aber in Betreff der Einwirkung verschiedener Amine nicht mehr allgemein zu sein, wenigstens nicht bei Temperaturen, die unter gewöhnlichem Druck einer Atmosphäre angewendet werden können.

Formamid mit Piperidin im Verhältniss von 1:1 zusammengemischt, entwickelt schon bei Zimmertemperatur Ammoniak. Die Zersetzung wird mittelst Erwärms auf dem Wasserbade beschleunigt. Wird die Ausscheidung des Ammoniaks nicht mehr

¹ Stenhouse, *Ann.* **156**, 199, 203.

² *Ann.* **201**, 355. *Ber. d. d. chem. Gesellsch.* **XIX**, 847.

wahrgenommen, was nach 5—6 Stunden geschieht und wird die bleibende dicke Flüssigkeit destillirt, so geht die ganze Menge derselben bei $217-220^\circ$ über. Diese durch nochmaliges Überdestilliren von dem Rest des Ammoniaks befreit, siedet constant bei 221.6° (corr.) unter 745 mm Druck und stellt ein farbloses dickes Öl von schwachem aromatischen Geruch vor. Das specifische Gewicht beträgt: $s/4^\circ = 1.0193$ bei 23° .

Eine Stickstoffbestimmung erwies in 0.2207 g Substanz den Gehalt von 25.6 cm^3 Stickstoff bei $t = 22.0^\circ$ und $b = 745\text{ mm}$. Es wurde demnach

gefunden	berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{COH}$
N 12.80	12.38

Die Zersetzung des Formamids ist somit in der Weise vor sich gegangen, dass die NH_2 -Gruppe unter gleichzeitiger Mitnahme des Wasserstoffatoms der NH -Gruppe des Piperidins als Ammoniak abgespalten wurde, wodurch das von Wallach und Lehmann¹ aus Piperidylcarbaminsäure dargestellte Formpiperid gebildet wurde.

Das Formpiperid löst sich in allen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss auf. Es können Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Anilin, Ligroin als Lösungsmittel dienen. In Nitrobenzol löst es sich mit violett-rother Farbe, die nach einigen Minuten verschwindet. Dieselbe Eigenschaft besitzt noch in höherem Grade das Piperidin. Das Formpiperid liefert mit einigen organischen Chloriden, wie Phosgen, Benzalchlorid krystallinische Verbindungen. Mit Alkalien kann es ohne Zersetzung erwärmt werden. Concentrirte Säuren zersetzen es unter Ausscheidung von Piperidin und Ameisensäure.

Höhere Säureamide, wie Acetamid, Valeramid zersetzen sich unter Einwirkung des Piperidins und bei dessen Siedetemperatur nur sehr schwer und langsam. Die Ausscheidung des Ammoniaks kann immerhin constatirt werden.

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. XX, 106, R.