

Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper

von

F. Kauffler und C. Pomeranz.

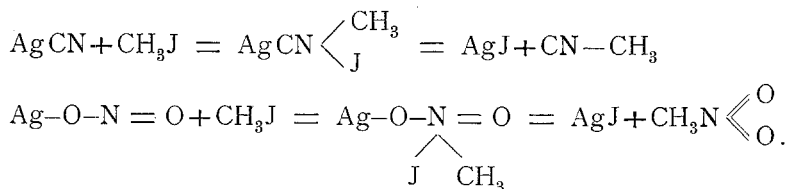
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1901.)

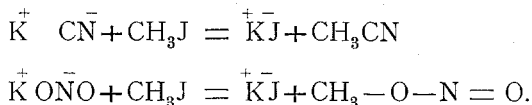
Die anscheinende Verschiedenheit des Verhaltens der Silbersalze gegenüber jenem der Alkalisalze der salpetrigen Säure und des Cyanwasserstoffes in Bezug auf die Reaction mit Halogenmethyl und Äthyl hatte ursprünglich zu der Ansicht geführt, dass den Silbersalzen eine andere Constitution zukommt als den Alkalisalzen, so dass sogar eine gewisse Tendenz des Silbers angenommen wurde, an den Stickstoff zu treten.

Bei diesen Betrachtungen wurde aber außeracht gelassen, dass die Reaction zwischen Silbersalzen und Halogenalkylen entweder mit Ausschluss eines jeden Lösungsmittels oder unter Anwendung von solchen Lösungsmitteln vorgenommen wurde, in denen eine Ionisation des angewendeten Salzes ausgeschlossen ist. Bei dem Umsatze von Halogenalkyl mit Cyankali oder Alkalinitrit kommt hingegen Wasser oder verdünnter Alkohol als Lösungsmittel in Anwendung, also Flüssigkeiten, in welchen die Salze wenigstens zum Theile in ihre Ionen dissociiert sind. Nimmt man nun an, dass im ersten Falle die Reaction zwischen undissociierten Silbersalzmoecülen und Jodalkyl, im zweiten Falle hingegen zwischen den Ionen des Salzes und dem Halogenalkyl erfolgt, so gestattet schon diese Annahme allein eine Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Silber- und der Alkalisalze. Im ersten Falle liegt eine Anlagerungsreaction vor, indem sich das Jodalkyl an den Stickstoff des betreffenden Silbersalzes ähnlich wie an tertiäre Amine

anlagert, wobei der dreiwertige Stickstoff in den fünfwertigen übergeht. Diese Ammoniumverbindungen spalten dann beim Erhitzen Halogensilber ab und geben natürlich jenes Product, welches das Alkyl an den Stickstoff gebunden enthält.



Im Gegensatz hiezu verläuft die Ionenreaction:



Hiebei wird keineswegs behauptet, dass nicht auch das Salz $\text{Ag}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ unter directem Ersatze von Silber gegen Alkyl reagieren könne, wie dies z. B. bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Silberacetat der Fall ist.

Ob die eine oder die andere Reaction vorwiegt, hängt offenbar von der Leichtigkeit der Anlagerung ab, und daher überwiegt, wie durch die Erfahrung bestätigt wird, bei höheren Radicalen die Substitution gegenüber der Addition.

Der principielle Unterschied der Ionenreaction und jener ohne dissociierendes Lösungsmittel beruht vielmehr darauf, dass bei einer Ionenreaction keine Anlagerung erfolgt.

Wenn diese Auffassung richtig ist und der Unterschied zwischen Alkali- und Silbersalz im vorliegenden Falle nur auf der Dissociation beruht, so war es zur Unterstützung dieser Annahme wünschenswert, darzuthun, dass die Alkalisalze unter jenen Bedingungen, bei denen ein erheblicher Theil undissociiert ist, ebenso reagieren wie die Silbersalze. Es war daher nothwendig, ein Reagens in Anwendung zu bringen, welches bei möglichst niederer Temperatur auf die Cyanide, beziehungsweise Nitrite einwirkt. Ein solches Reagens steht uns im Dimethylsulfat zugebote. Wie wir uns überzeugt haben, wirkt dasselbe schon unter 0° sehr heftig auf die concentrirten

wässrigen Lösungen des Kaliumcyanides und Kaliumnitrites ein. Es entstehen hiebei, wie vorauszusehen ist, die Einwirkungsproducte auf den ionisierten Antheil des Cyankalis und des Nitrites, das Cyanmethyl, beziehungsweise der Salpetrigsäuremethylester; gleichzeitig aber wird hiebei in erheblicher Menge Carbylamin, respective Nitromethan gebildet.

Es entsteht zwar auch beim Erhitzen von Cyankali mit Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali Carbylamin, jedoch nur in sehr untergeordneter Menge. Linnemann¹ hat die Menge des entstehenden Carbylamins bei der Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf Cyankali zu bestimmen versucht. Er erhielt bei der Behandlung des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure ein Gemisch von Basen, welches hauptsächlich aus secundärem und tertiärem Amin bestand. Aber selbst angenommen, dass ein Drittel dieses Gemisches Äthylamin war, so würde dies kaum 2 bis 3% Carbylamin — gerechnet auf das gebildete Propionitril — entsprechen. Es ist also ersichtlich, dass die Anwendung des Dimethylsulfates in der Kälte, die hohe Concentration der angewendeten Lösungen und vor allem die große Reactionsfähigkeit dieses Methylierungsmittels die Steigerung der Ausbeute an Carbylamin bedingen. Bezüglich der salpetrigen Säure ist bisher die Bildung von Nitromethan aus Jodmethyl und Kaliumnitrit überhaupt nicht beobachtet worden.

Im nachstehenden seien unsere Versuche in Kürze mitgetheilt.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumcyanid.

Bei gewöhnlicher Temperatur konnte eine Reaction von Dimethylsulfat auf festes Cyankali nicht wahrgenommen werden. Mit einer gesättigten wässrigen Lösung des Cyanids hingegen tritt beim Schütteln selbst unter 0° eine sehr heftige Reaction ein, so dass das Eintragen des Dimethylsulfates in kleinen Partien erfolgen muss und Eiskühlung nothwendig ist. Das ausgeschiedene Öl wurde abgehoben, die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet

¹ Ann., 148, 252.

und fractioniert. Der zwischen 55 und 60° übergehende Antheil besaß den charakteristischen Geruch des Isonitrils (Siedepunkt des reinen Isonitrils 59°), während der Rest bis 80° übergieng, somit aus Acetonitril bestand. Die Ausbeute an Isonitril betrug etwa 25%₀ des Reactionsproductes.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumnitrit.

In ganz analoger Weise wurde die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumnitrit studiert. Das Kaliumnitrit kam in concentrirter wässriger Lösung in Anwendung. Das getrocknete Reactionsproduct wurde der Destillation unterworfen und gieng von 100 bis 105° über (Siedepunkt des Nitromethans 101°). Die Menge des erhaltenen Nitromethans betrug, bezogen auf das angewendete Dimethylsulfat, 25%₀ der Theorie; das gebildete Methylnitrit (Siedepunkt -12°) hatte sich während der Operation verflüchtigt.

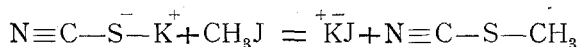
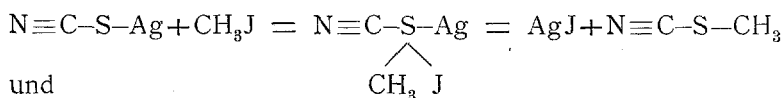
Es war naheliegend, zu untersuchen, ob sich nicht die rhodanwasserstoffsauren Salze ähnlich verhalten. Zunächst wurde eine gesättigte Rhodankaliumlösung mit Dimethylsulfat geschüttelt. Auch hier trat die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur prompt ein, so dass sorgfältig gekühlt werden musste. In dem sich abscheidenden Reactionsproducte, welches nach dem Trocknen um 128° übergieng, war kein Senföi vorhanden, und es war somit nur Rhodanmethyl entstanden. Die Quantität des so erhaltenen Rhodanmethyls entsprach der theoretisch zu erwartenden Menge. Dieses auffallende Ausbleiben des anderen Isomeren zeigt, dass das Rhodankali bezüglich der Einwirkung des Dimethylsulfates sich wesentlich verschieden von den Alkalisalzen des Cyanwasserstoffs erweist. Nach diesem Ergebnisse war vorauszusehen, dass auch das Silberrhodanid gegen Jodalkyl sich ebenso wie das Kalisalz gegen Dimethylsulfat verhalten werde, was auch der Versuch vollständig bestätigt hat.

Jodmethyl wirkt auf Rhodansilber sehr träge ein; selbst nach zweitägigem Kochen von Rhodansilber mit Jodmethyl, dem etwas Äther zugesetzt war, war noch ein beträchtlicher

Theil nicht in Reaction getreten. Bei der Aufarbeitung des Reactionsproductes konnten wir neben unverändertem Jodmethyl ausschließlich Methylrhodanid nachweisen.

Die Rhodansalze reagieren somit in allen Fällen nach der Formel $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{Me}$. Vielleicht ist dieses Verhalten durch die Annahme zu erklären, dass sich bei Einwirkung von Jodalkyl auf das Rhodansalz das Jodalkyl an den Schwefel anlagert und sich nachträglich Metalljodid abspaltet. Diese Annahme wird durch die Thatsache gestützt, dass eine Reihe von Schwefelverbindungen die Fähigkeit besitzen, Jodalkyl zu addiren; z. B. gibt Dimethylsulfid mit Jodmethyl das Trimethylsulfinjodid.

Die beiden Reactionsschemata,



(Addition oder Substitution), lassen somit das gleiche Reactionsproduct voraussehen, was durch die Versuchsresultate vollständig bestätigt wurde.