

Weitere Beobachtungen über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure

von

Guido Goldschmiedt,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

In zwei früheren Abhandlungen¹ ist gezeigt worden, daß viele Substanzen Alkyl am Stickstoff mehr oder weniger leicht schon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure als Jodalkyl abgeben. Es konnte ferner mit Sicherheit die Abhängigkeit der Erscheinung selbst, sowie der Geschwindigkeit der Reaktion von der Struktur der untersuchten Substanzen erwiesen werden.

Die Beobachtungen erstreckten sich auf eine ziemlich große Zahl von Verbindungen aus den verschiedensten Körperklassen (Derivate des Benzols, Naphthalins, Anthracens, Benzopyrrols, Pyrazols und Pyridins); nur die bisher untersuchten aliphatischen Substanzen verhielten sich ausnahmslos negativ, und zwar auch solche, die die kritische Atomgruppierung $O=C-C-N-CH_3$ enthalten, welche in den Pyridinderivaten »auflockernd« wirkt, z. B. Betaïn, Sarkosin, Kreatin, Kreatinin, Methylamidoacetophenon; desgleichen konnte auch nicht spurenweise Alkylabspaltung bei Tetramethylammoniumjodid und Dimethylbenzylamin nachgewiesen werden.

Es drängte sich mir nun die Vermutung auf, daß die Labilität des Alkyls auch in aliphatischen Aminen in die

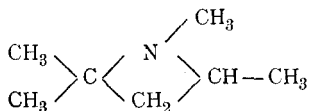
¹ Goldschmiedt und Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, 24, 707 (1903); Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, 27, 849 (1906).

Erscheinung treten könnte, welche einen Atomkomplex enthalten, welcher durch ein tertiäres Kohlenstoffatom mit dem Stickstoff zusammenhängt, weil solche Amine sich in ihrem Charakter gewissermaßen den aromatischen nähern.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Privatdozenten Dr. M. Kohn in Wien, dem ich hiefür meinen Dank ausspreche, bin ich in die Lage versetzt worden, einige Verbindungen, in welchen diese Bedingung erfüllt ist, zu untersuchen, und es hat sich, wie ich vorgreifend erwähnen will, die Richtigkeit meiner Vermutung erweisen lassen.

Sämtliche in diese Versuchsreihe einbezogenen Substanzen wurden zunächst 6 Stunden mit Jodwasserstoffsäure von konstantem Siedepunkt gekocht, dann 1 *cm*³ Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·9 zugesetzt und abermals 6 Stunden gekocht; da die zur Abscheidung gekommenen Mengen von Jodsilber in keinem Falle sehr beträchtliche gewesen sind, wurde die während der ganzen Kochdauer abgeschiedene Quantität an Jodsilber gemeinsam gewogen. In jedem einzelnen Falle wurde dann qualitativ festgestellt, daß bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoff die Alkylabspaltung fortschreitet.

1. *N*-Methyl- α , γ , γ -Trimethyltrimethylenimin.

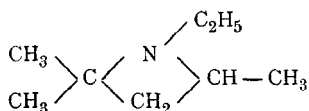


0·4205 *g* Substanz gaben in 12 Stunden 0·0474 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$
CH_3	0·72	13·27

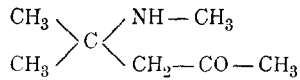
2. *N*-Äthyl- α , γ , γ -Trimethyltrimethylenimin.



0·2292 *g* Substanz gaben in 12 Stunden 0·0104 *g* Jodsilber.

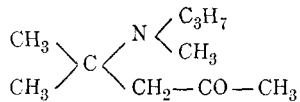
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$
C_2H_5	0·56	22·83

3. Methylacetonalkamin.

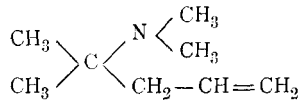
0·3895 g Substanz gaben in 12 Stunden 0·0499 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$
CH_3	0·82	11·6

4. Methylpropylacetonalkamin.

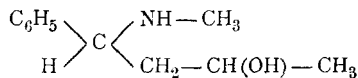
0·3650 g Substanz gaben in 12 Stunden 0·1057 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}$
CH_3	1·81	8·77

5. 2-Methyl-2-Dimethylaminopenten-4.

0·3624 g Substanz gaben in 12 Stunden 0·0545 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$
CH_3	0·96	21·9

6. 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol-1.

Diese Substanz, in welcher der Stickstoff nicht an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, hat in 12 Stunden keinen Niederschlag, ja nicht einmal eine Trübung von Jodsilber geliefert; es hatte sich nur im Innern des Röhrchens,

durch welches der Gasstrom aus dem Methoxylbestimmungsapparat in die Silberlösung eintritt, eine Spur des bekannten schwarzen Anfluges gezeigt, der so häufig bei diesen Bestimmungen beobachtet werden kann.

Berechnet man aus obigen Bestimmungen die Menge des bei den einzelnen Substanzen in 12 Stunden abgespaltenen Alkyls in Prozenten des überhaupt vorhandenen, so ergibt sich folgendes:

1. <i>N</i> -Methyl- α , γ , γ -Trimethyltrimethylenimin	5·4%
2. <i>N</i> -Äthyl- α , γ , γ -Trimethyltrimethylenimin	2·5
3. Methylacetonalkamin	7·0
4. Methylpropyldiacetonalkamin	20·5
5. 2-Methyl-2-Dimethylaminopenten-4	4·4
6. 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol-3	0·0

Diese Zahlen lassen ersehen, daß alle untersuchten Verbindungen, in welchen ein tertiäres Kohlenstoffatom an Stickstoff gebunden ist, Alkyl mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit abspalten, wenn sie längere Zeit mit kochender Jodwasserstoffsäure behandelt werden, ferner daß auch bei diesen Substanzen, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, Äthyl fester am Stickstoff haftet als Methyl, daher langsamer abgespalten wird (1 und 2).

Andere Einflüsse der Struktur auf den Grad der Labilität des Alkyls lassen sich auf Grund der wenig zahlreichen untersuchten Verbindungen nicht mit Sicherheit erkennen; auffallend ist, daß das Methylpropyldiacetonalkamin um so viel mehr Methyl abgibt als die anderen Substanzen; es ist nicht anzunehmen, daß dies etwa auf Abspaltung von Propyl zurückzuführen sein könnte, da dieses Radikal doch gewiß mit noch geringerer Geschwindigkeit in Reaktion treten dürfte als Äthyl.

Die Annahme, daß überhaupt Propyljodid aus abgespaltenem Aceton die Bildung von Jodid aus Alkyl am Stickstoff vortäuschen könnte, erscheint infolge des negativen Verhaltens des Phenylmethylaminobutanols (6) hinfällig.

In der zweiten zitierten Abhandlung konnte auf Grund der Ergebnisse einer größeren Zahl von Beobachtungen festgestellt

werden, daß Häufung von Alkylen am Stickstoff die durchschnittliche Geschwindigkeit der Abspaltung im positiven Sinne beeinflusst; doch sind damals nur sekundäre und tertiäre Amine in den Kreis der Untersuchung einbezogen worden.

Ich habe nun auch das Jodid eines quaternären Amins, und zwar das Trimethylphenyliumjodid in seinem Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure studiert, um es mit jenem des bereits früher untersuchten Methylanilins und Dimethylanilins zu vergleichen.

0·227 g Substanz gaben nach 2 Stunden 0·0393 g, nach weiteren 4 Stunden noch 0·0363 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5N(CH_3)_3J$
CH_3	$\left. \begin{matrix} 1\cdot11 \\ 1\cdot03 \end{matrix} \right\} 2\cdot14$		17·11

Vergleicht man dieses Resultat mit jenen, welche bei Methyl- und Dimethylanilin erhalten worden sind, in allen drei Fällen ausgedrückt in Prozenten des in den Verbindungen überhaupt enthaltenen Methyls, so ergibt sich, daß der Eintritt des dritten Methyls in das Phenyliumjodid die Geschwindigkeit sehr bedeutend hinaufschnellen läßt und einen viel größeren Einfluß ausübt als des zweiten (*t* bedeutet Dauer der Einwirkung in Stunden; Prozente bezogen auf CH_3 -Gehalt = 100).

	<i>t</i>	Prozente	<i>t</i>	Prozente
Methylanilin	16½	3·4	—	—
Dimethylanilin	11½	3·9	22½	6·2
Trimethylphenyliumjodid	2	6·5	6	12·5

Unter den Substanzen, welche seinerzeit von Busch, speziell als durch siedende Jodwasserstoffsäure Alkyl nicht abspaltend befunden worden sind, befand sich neben dem Methyl- und Dimethylanilin auch das asymmetrische Methylphenylhydrazin; da dieses letztere von mir noch nicht geprüft worden ist, habe ich die Untersuchung jetzt nachgetragen.

0·4124 g Substanz gaben in 12 Stunden 0·0233 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N_2H_2(CH_3)$
CH ₃	0·36	12·30

Dies entspricht 2·93% abgespaltenes, bezogen auf vorhandenes Methyl.

Während des Kochens sublimiert Jod in das aufsteigende Rohr des Methoxylapparates infolge der Spaltung des Hydrazins in Methylanilin und Ammoniak; es ist daher nicht möglich zu entscheiden, welche der beiden konkurrierenden Reaktionen die primäre ist.

An einem von Herrn Dr. Zerner dargestellten Präparat von Tetramethylbenzidin wurde auch diese Verbindung untersucht. Der Genannte fand folgendes:

0·1861 g Substanz gaben in 11½ Stunden 0·0569 g, nach weiteren 11 Stunden 0·0377 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_2(CH_3)_4$
CH ₃	$\left. \begin{matrix} 1·95 \\ 1·29 \end{matrix} \right\} 3·24$	27·77

Es ist von Interesse, diesen Resultaten jene gegenüberzustellen, welche seinerzeit bei dem Dimethylanilin erhalten worden sind, was natürlich wieder in Prozenten des abgespaltenen Alkyls ausgedrückt wird.

	t	Prozente	t	Prozente
Dimethylanilin	11½	3·9	22½	6·2
Tetramethylbenzidin	11½	7·02	22½	11·8

Hienach hat es den Anschein, daß den alkylierten Diphenylbasen eine größere Beweglichkeit der Alkyle eigentümlich ist als den alkylierten Anilinen. Es soll durch Heranziehung weiterer Diphenylderivate sichergestellt werden, ob sich dies allgemein bestätigen läßt.