

372. Franz Walder: Zur Kenntniss der Benzylderivate des Hydroxylamins. III.

(Eingegangen am 28. Mai.)

In meiner letzten Abhandlung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich die auffallende Thatsache constatirt, dass aus Dibenzylhydroxylamin, bei Einwirkung von Natriumäthylat und

Jodmethyl, anstatt des erwarteten $N-\overset{\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{O} \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5}}$ eine Base von der

Formel $\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_4 \cdot \text{O}$ erhalten wird, welche — nach ihrer

Entstehung aus Dibenzylhydroxylamin — wohl als O $\begin{matrix} N < \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ & \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ N < \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ & \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

formulirt werden muss. Uebrigens entstand diese Base nur in geringer Menge, bildet aber, da sie in Gestalt ihres sehr schwer löslichen Jodides erhalten wurde, das augenfälligste Product der Reaction.

Es war nun geboten, das Verhalten anderer Jodalkyle zu prüfen. Dies habe ich gethan. Keines derselben bildet die gleiche Base oder erzeugt irgend ein nach Analogieen zu erwartendes Reactionsproduct.

Auch habe ich die merkwürdige Base $\text{N}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{O}$ noch etwas näher untersucht. — Eine Probe der Base mit stark verdünnter Salzsäure mehrere Stunden bei 220°C . im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, ergab hauptsächlich Benzaldehyd, der sich in gelben Oeltropfen ansammelte und sich sogleich durch den charakteristischen Geruch zu erkennen gab. Aber auch durch die bekannte Fuchseinschwefligsäurereaction und Ueberführung in die Phenylhydrazinverbindung, die bei 151°C . schmolz, konnte dieser identificirt werden. Ausserdem entstehen harzige Substanzen und in geringer Menge Benzylamin. Die Spaltung verläuft ganz ähnlich derjenigen des Dibenzylhydroxylamins durch mit Eisessig gesättigte Salzsäure, die ich früher beschrieb.

Einwirkung von Jodäthyl und Natriumalkoholat auf Dibenzylhydroxylamin.

1.6 g Natrium wurden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, dazu 15 g der fein gepulverten Base, gleich darauf 16.5 Jodäthyl zugegeben und am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht. Nachdem Neutralität eingetreten, was jeweilen oft erst nach etwa 8—10 stündigem Kochen erfolgte, erhielt ich nach Wegdampfen des Alkohols und weiterer Verarbeitung, die ich wie bei der Reaction mit Jodmethyl vornahm, aus der ätherischen Lösung eine stark aromatisch riechende, gelbbraune, zähe Flüssigkeit, deren qualitative Prüfung Stickstoffgehalt anzeigte. Behufs Reindarstellung wurde diese mit

Salzsäure ausgekocht, mit Kalilauge gefällt und in Aether gelöst. Nach Verdunsten des letztern restirt ein flüssiges Basengemisch, aus dem sich beim Stehen über Chlorcalcium würfelförmliche, kleine Krystalle ausschieden. Der bedeutendste Antheil blieb jedoch selbst bei tagelangem Aufbewahren flüssig. Dieser letztere Theil, einer Fractionirung unterworfen, ergab bei annähernd 300° C. ein schwach gelbliches Liquidum, das in Alkohol und Aether, auch in Säuren leicht löslich ist und den ausgesprochenen Charakter einer Base besitzt. Sowohl die Stickstoffbestimmung der freien Base, als auch die Analyse des Platindoppelsalzes zeigten das Vorliegen von Dibenzyläthylamin.

0.3062 g des Oeles gab bei 16° C. und 754 mm Barom. 17.0 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $N(C_2H_5 \cdot C_6H_5)_2 \cdot C_2H_5$	Gefunden
N 6.23	6.42 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz erhält man durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer weingeistigen, salzsauren Lösung der Base erstlich in Form gelber Flocken, die sich durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder besser heissem salzsäurehaltigem Alkohol in feinen Blättchen ausschieden. Aeusserst schwer in Wasser und Alkohol löslich.

I. 0.1528 g Substanz (107° C. getrocknet) hinterliess nach dem Glühen 0.0348 g Platin.

II. 0.1526 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0346 g Platin.

Ber. für $(C_{16}H_{19}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden	
	I.	II.
Pt 22.64	22.74	22.67 pCt.

Wie oben mitgetheilt, entsteht ausser der eben beschriebenen Base noch ein krystallinischer Körper. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether. Zur Reinigung für die Analyse empfiehlt es sich, dieselben des öfteren durch Abpressen zwischen Fliesspapier von noch anhängendem Oele zu befreien und alsdann aus Lignoïn zu krystallisiren. Man erhält feine, verfilzte Krystalle. Schmelzpunkt $83-84^{\circ}$ C. (ohne Zersetzung). Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

I. 0.1215 g Substanz gab bei 21° C. und 754 mm Barom. 7.8 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1450 g Substanz gab bei 13.5° C. und 756 mm Barom. 8.6 ccm feuchten Stickstoff.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0.1395 g Substanz gab bei der Elementaranalyse 0.4185 g Kohlensäure und 0.1326 g Wasser.

II. 0.1882 g Substanz gab bei der Elementaranalyse 0.5632 g Kohlensäure und 0.1818 g Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_{13}H_{21}N$:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	7.32	7.24	7.04 pCt.
C	81.68	81.72	81.61 »
H	10.99	10.62	10.74 »

Merkwürdig ist, dass sich die Substanz bei raschem Erhitzen in einem trocknen Reagenzcyylinder nach dem Schmelzen unter Verpuffung, bei grösseren Mengen sogar unter Feuererscheinung, zersetzt, indem sie einen eigenthümlichen stechenden Geruch verbreitet, der demjenigen gleicht, welcher beim Ueberhitzen von Tribenzylamin entsteht.

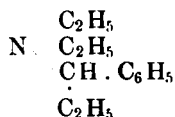
Das Platindoppelsalz fällt durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer salzsauren, weingeistigen Lösung der Base als feinkrystallinischer Niederschlag. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich beim Concentriren der Lösung glänzende Kryställchen ab. Wenn nicht mit möglichst concentrirten Lösungen und in der Kälte gearbeitet wird, entstehen leicht harzartige, schwierig zu reinigende Producte.

0.1699 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0424 g Platin.

Ber. für $(C_{13}H_{21}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.52	24.95 pCt.

In der wässrigen Lösung des Reactionsproductes konnte einzig Jodnatrium nachgewiesen werden.

Diese Versuche zeigen, dass Jodäthyl durchaus anders wirkt, als Jodmethyl; dass ferner die erwartete Base — äthylirtes Dibenzylhydroxylamin — ebenfalls nicht entsteht; statt dessen unter Reduction Dibenzyläthylamin und eine merkwürdige Base $C_{13}H_{21}N$. Ueber die Constitution dieser letztern lassen sich kaum Vermuthungen äussern. Da es — nach ihrer Entstehung — zunächst liegt, anzunehmen, dass ihr Kohlenstoffgehalt aus Benzyl- und Aethylgruppen stammt, möchte man geneigt sein, an die Formel $N \cdot C_7H_6(C_2H_5)_3$ zu denken; eine solche liesse sich indessen kaum anders, als in



auflösen, und für diese Formel gelang es mir nicht, irgend welchen Anhalt zu finden. So habe ich z. B. diese Base nicht aus Benzyl-diäthylamin erhalten können. Ich muss daher die Frage nach der Structur der Base unentschieden lassen.

Nach diesen in der Methyl- und Aethylreihe so ganz verschiedenen Resultaten habe ich noch Versuche mit

Propyl- und Cetyljodid

angestellt. — Nach Behandlung von Dibenzylhydroxylamin mit anderthalb Molekülen Normalpropyljodid und Natrium (letzteres in der 10fachen Menge Propylalkohol gelöst) erhielt ich aus dem Reactionsproduct auf Zusatz von Wasser, Lösen des gefällten Oeles in Aether und Destilliren, eine constant bei 86° C. übergehende, wasserhelle Flüssigkeit, die ähnlich wie Aether brennt und sich als Normalpropyläther erwies. Aus dem Rückstande erhielt ich nach Auskochen mit Salzsäure, Fällern mit Kalilauge und weiterer Reinigung Benzylamin. An der Luft verwandelte sich die Base bald in das Carbonat. Das Platinchloriddoppelsalz bildete aus Alkohol krystallisirt goldgelbe Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren.

0.1576 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0490 g Platin.

Ber. für $(C_7H_9.N.HCl)_2.PtCl_4$	Gefunden
Pt 31.19	31.11 pCt.

Ausser Propyläther und Benzylamin entstand bei der Reaction in geringer Menge ein indifferentes Oel, das sich nach geeigneter Reinigung als Benzoësäurebenzylester erwies. Derselbe besass dieselben Eigenschaften, wie in meiner ersten Abhandlung angegeben.

Ganz analoge Resultate erhielt ich bei Anwendung von Cetyljodid und Natriumalkoholat. Als Producte der Reaction isolirte ich Aethylcetylätber, salzsaures Benzylamin und geringe Mengen von Benzyläther in reinem Zustande.

Aethylcetyläther erhielt ich rein durch wiederholtes Abpressen in der Kälte zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus absolutem Aether. Feine, schneeweisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 20.5° C. Eine Elementaranalyse stimmte auf $C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$.

0.1905 g Substanz lieferte 0.5602 g Kohlensäure und 0.2394 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.21 pCt.
H	14.07	13.96 »

Das salzsaure Benzylamin krystallisirte beim Erkalten der salzsauren, concentrirten Lösung und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in weissen, flachen Nadeln.

0.0819 g Substanz gaben 0.0821 g Chlorsilber, entsprechend 0.0203 g Chlor.

Ber. für $C_7H_9N.HCl$	Gefunden
Cl 24.72	24.79 pCt.

Als das interessanteste Ergebniss meiner Untersuchungen über das Dibenzylhydroxylamin möchte ich die grosse Neigung desselben

hinstellen, bei zahlreichen Umsetzungen in benzylierte Amine und Bittermandelöl überzugehen. Der Sauerstoff des Hydroxylamins erweist sich hier, wie von Victor Meyer und ter Meer, E. von Meyer, Nietzky u. A. des öftern beobachtet wurde, als fähig oxydirend zu wirken, das Hydroxylamin also unter gewissen Bedingungen als ein kräftiges Oxydationsmittel, während es doch im Allgemeinen als eines der energischsten Reductionsmittel wirkt — eine Doppelnatur, welche an die des Wasserstoffhyperoxyds erinnert.

Zu den schon in meinen ersten Abhandlungen beschriebenen charakteristischen Derivaten des Dibenzylhydroxylamins sei mir gestattet, noch einige weitere zuzufügen:

Das Quecksilberchloriddoppelsalz erhält man durch Schichten einer alkoholisch-salzsäuren Lösung der Base auf eine alkoholische Sublimatlösung; nach einiger Zeit scheiden sich weisse Krystallblätter aus, die in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in warmem Alkohol leicht löslich sind.

0.2718 g Substanz gab 0.1226 g Schwefelquecksilber.

Berechnet		Gefunden
für $N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH \cdot HCl \cdot 11g Cl_2$		
Hg	38.42	38.88 pCt.

Pikrinsaures Salz, $N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, dasselbe wird erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen, kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure. Es krystallisirt in Form stark glänzender, gelber, schiefer Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt $151^{\circ} C.$ (corr.).

Die Stickstoffbestimmung bestätigte obige Formel:

0.1778 g Substanz gab bei $12^{\circ} C.$ und 760 mm Barometer 19 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet		Gefunden
N	12.67	12.68 pCt.

Reaction des Dibenzylhydroxylamins: Ich habe gefunden, dass feingepulvertes Dibenzylhydroxylamin in eine nach den Angaben von Landwehr (diese Berichte XIX, 2726) bereitete, also farblose Eisenchloridlösung eingetragen, diese nach längerem Stehen schwefelgelb färbt — dass also die Base die Landwehr'sche allgemeine Reaction der Hydroxyverbindungen ebenfalls giebt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.