

Wärme aus den α -Derivaten ein Gemisch von α - und β -Bromdiphenacyl resultirt. Wendet man an Stelle von Soda Aetzkalkali an, so tritt eine tiefergreifende Zersetzung unter Gelbfärbung und Bildung harziger Producte ein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

245. Julius Stieglitz und E. E. Slosson: Die Constitution der Acylhalogenalkylamide.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 24. Mai 1901.)

Norton und Tscherniak¹⁾ haben vor längerer Zeit gezeigt, dass Acetyläthylamin bei der Einwirkung von Chlor in der Kälte eine unbeständige Verbindung, Acetylchloräthylamin, $\text{CH}_3\text{CO.N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, liefert. Später hat Bender²⁾ gefunden, dass auch Acetanilid ein analoges Derivat, Acetylchloraminobenzol, $\text{CH}_3\text{CO.NCl.C}_6\text{H}_5$, bildet unter der Einwirkung von wässriger unterchloriger Säure. Wir haben die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction zur Darstellung nicht nur der Chlor-, sondern auch der entsprechenden Brom-Derivate³⁾ mittels unterbromiger Säure nachgewiesen, und Chattaway⁴⁾ und seine Schüler haben in neuerer Zeit eine grosse Anzahl dieser Verbindungen dargestellt und untersucht⁵⁾.

Allen diesen Verbindungen von der allgemeinen Formel, R.CO.NR'.X ($\text{R}' = \text{Alky! oder Alphyl}$; $\text{X} = \text{Chlor oder Brom}$) ist von den meisten Chemikern die Constitution R.CO(NX.R') beigelegt, d. h. sie werden als Halogenstickstoffderivate aufgefasst. Obwohl recht wichtige theoretische Beziehungen an dieser Auffassung angeknüpft worden sind⁶⁾, ist doch ein strenger Beweis dieser Constitution niemals erbracht worden, und von Comstock⁷⁾ ist mit Gewissenhaftigkeit die Möglichkeit in Betracht gezogen worden, dass die Verbindungen wohl auch die Constitution von Imidoderivaten R.C(:NR')(OX) besitzen

¹⁾ Bull. 30, 106 [1878].

²⁾ Diese Berichte 19, 2272 [1886].

³⁾ Diese Berichte 28, 3265 [1896], vergl. auch Proceed. of the Chem. Soc. 1900, 1. Ein ausführlicher Bericht über Hrn. Slosson's Arbeit, welche ihn mehrere Jahre beschäftigt hat, wird in Amerika erscheinen.

⁴⁾ Journ. of the Chem. Soc. 75, 1046 [1899] u. s. w.

⁵⁾ Vergl. auch Armstrong, Journ. of the Chem. Soc. 77, 1047 [1900].

⁶⁾ Vergl. z. B. Norton und Tscherniak, loc. cit., S. 106; Armstrong loc. cit., S. 1051, Chattaway loc. cit.

⁷⁾ Americ. Chem. Journ. 12, 500 [1890].

können, entsprechend der Constitution der Metallsalze der Säureamide¹⁾, $R.C(NH)(OMe)$, und der aus den Silbersalzen hervorgehenden Imidoäther¹⁾ $R.C(NH)(OR)$. Die Richtigkeit der einen oder der andern Auffassung ist von allgemeinem Interesse, z. B. wegen der interessanten Umlagerung der Acylhalogenaminobenzole in Acylaminohalogenbenzole²⁾, $R.CO.NH(C_6H_4X)$; die Frage ist aber für uns von besonderer Bedeutung geworden im Verlauf des Studiums der Beckmann'schen Umlagerung³⁾. Denn diese Acylhalogenalkylamide⁴⁾ und Acylhalogenaminobenzole — so reactionsfähig sie in anderer Richtung sind — sind nicht fähig, die Beckmann'sche Umlagerung zu erfahren⁵⁾, welche bei den entsprechenden Acylhalogenamiden⁶⁾, $R.CO.NH.X$ ($X = \text{Chlor oder Brom}$), so leicht eintritt⁷⁾. Dieser grundsätzliche Unterschied in dem Verhalten scheinbar so nahe verwandter Körper wie $R.CO.NH.X$ und $R.CO.NR'.X$ ist so auffallend, dass man Schlüsse über die Natur der Beckmann'schen Umlagerung zu ziehen im Stande sein muss⁸⁾, sobald einmal streng nachgewiesen worden ist, dass die Acylhalogenalkylamine wirklich die allgemein angenommene Constitution besitzen⁹⁾.

Unsere ersten Versuche, die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen experimentell zu entscheiden, zeigten alsbald, dass das Verhalten der Letzteren zum mindesten Unsicherheit über die Auffassung derselben als Halogenstickstoffderivate aufkommen lassen musste. Wir haben erstens gefunden, dass die Acylhalogenaminobenzole mit Cyankalium keine Cyanderivate bilden, etwa nach $CH_3.CO.N(Hal).C_6H_5 + KCN \rightarrow CH_3.CO.N(CN).C_6H_5 + KHal$, sondern stets zu Acylaniliden reducirt werden; unzweifelhafte Chlorstickstoffderivate, wie die Chlordialkylamine, R_2NCl , geben, dagegen, unter genau denselben Bedingungen Cyanamide¹⁰⁾ mit Leichtigkeit nach:



¹⁾ Tafel und Enoch, diese Berichte 23, 105 [1890]; Constock und Kleeberg, Amer. Chem. Journal 12, 493 [1890]; Constock und Wheeler ibid. 13, 514 und 520 [1891].

²⁾ Bender, loc. cit.; Comstock, loc. cit.; Slosson, loc. cit.; Armstrong, loc. cit.; Chattaway, loc. cit.

³⁾ Stieglitz, diese Berichte 28, 3269 [1896] (Anmerkung) und Amer. Chem. Journ. 18, 751 [1896].

⁴⁾ Mehrere dieser Verbindungen sind von Hrn. Slosson dargestellt und untersucht worden. Darüber wird später ausführlich berichtet werden.

⁵⁾ Slosson, loc. cit.; Stieglitz, loc. cit.

⁶⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 14, 2725 [1881]; 15, 408 [1882] u.s.w.

⁷⁾ Lengfeld und Stieglitz, Amer. chem. Journ. 15, 215, 504 [1893].

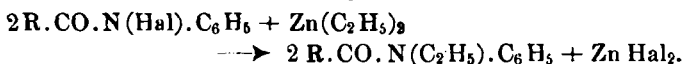
⁸⁾ Stieglitz, Amer. chem. Journ. 18, 751 [1896].

⁹⁾ Wir theilten die allgemeine Ansicht von vornherein aus Gründen, auf die hier nicht eingegangen werden braucht; siehe auch diese Berichte 28, 3290 [1896].

¹⁰⁾ Berg, diese Berichte 26, 188 [1893] Ref.

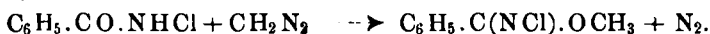
Um uns mit den Bedingungen für den Erfolg dieser Reaction genau vertraut zu machen, haben wir die Berg'sche Methode am Chlorpiperidin erprobt und Cyanpiperidin ohne Schwierigkeit erhalten.

Zweitens zeigte sich bei vielen Versuchen, dass die Acylhalogen-Alkyl (oder -Alphyl)-Amine bei der Behandlung mit Zinkalkylen ebenfalls einfach reducirt und nicht alkylirt werden, etwa nach:

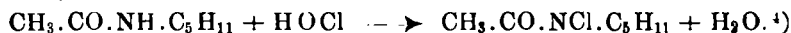


Ein unzweifelhaftes Chlorstickstoffderivat, Dichloräthylamin, $C_2H_5.NCl_2$, liefert dagegen bekanntlich mit Zinkäthyl Triäthylamin¹⁾.

Ein dritter Versuchsweg, den der Eine von uns (St.) mit Hrn. Dr. Ransom eingeschlagen hat, um diese Frage experimentell zu erforschen, ging von dem Gedanken aus, dass die Acylhalogenamide, $R.CO.NH.Hal$, welche bekanntlich saurer Natur sind und Metallsalze bilden, bei der Alkylierung möglicherweise die Acylchloralkylamide liefern würden: bei der Behandlung von Benzoylchloramid mit Diazomethan ergab sich das interessante Resultat²⁾, dass die Methylierung am Sauerstoffatom stattfindet und zu dem von dem Einen von uns auf anderem Wege erhaltenen Chlorimidobenzoësäuremethylester³⁾ führt:



Der letzte Weg, den wir zur Entscheidung der Constitution der Acylhalogenalkylamide einschlugen, hat uns schliesslich im letzten Sommer zu folgender eindeutiger Lösung dieser Frage geführt. Behandelt man Acetylamin mit unterchloriger Säure, so bildet sich Acetylchloramin entsprechend:



Genau dieselbe Verbindung⁵⁾ haben wir erhalten, als wir Chloramin⁶⁾ mit Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung acetylirten, nach: $C_5H_{11}.NHCl + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3.CO.NCl.C_5H_{11} + C_2H_4O_2$.

¹⁾ Tscherniak, diese Berichte 9, 148 [1876].

²⁾ J. Stieglitz und J. H. Ransom werden nächstens über diese Reaction ausführlich berichten.

³⁾ Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 18, 757 [1896].

⁴⁾ Acetylchloramin, $CH_3.CO.NCl.C_5H_{11}$, bildet ein scharf-riechendes Oel, das ziemlich beständig ist gegen kaltes und warmes Wasser oder Eisessig. Kochendes Wasser zersetzt es explosionsartig. Es lässt sich bei 18 mm Druck nicht unzersetzt destilliren.

$C_7H_{14}ONCl$. Ber. act. Cl 21.7. Gef. act. Cl 20.5, 20.9.

⁵⁾ Gef. act. Cl 19.7, 20.8.

⁶⁾ Berg, Bull., (3) 3. 687 [1890].

Dieser Versuch beweist, dass die Acylhalogenalkylamide und anilide in der That Halogenstickstoffverbindungen, d. h. Derivate von Hofmann's Säure-Chloramiden und -Bromamiden, $R \cdot CO(NHBr)$, sind, und dass wir die von Comstock in Erwägung gezogene Constitution jetzt ohne Bedenken als ausgeschlossen betrachten können.

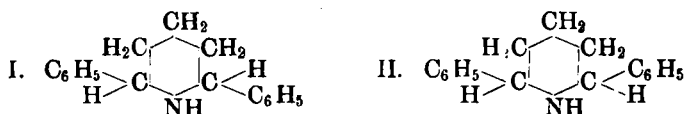
Chicago, den 2. Mai 1901.

246. M. Scholtz: Ueber stereoisomere α, α' -Diphenylpiperidine.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

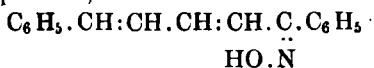
(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung zeigte ich gemeinschaftlich mit Helmuth Müller, dass das durch Reduction des α -Methyl- α' -phenylpyridins gewonnene α -Methyl- α' -phenylpiperidin aus zwei Stereoisomeren besteht, deren jedes sich wiederum in zwei optisch-active Componenten spalten lässt¹⁾. Ich habe nun das α, α' -Diphenylpiperidin nach der gleichen Richtung hin untersucht. Wie aus der Formel dieser Verbindung ersichtlich ist, liegen hier die sterischen Verhältnisse insofern anders, als wohl ebenfalls zwei inactive Formen, *cis*- und *trans*-Form, vorauszusehen sind, von denen aber in Anbetracht der Gleichheit der beiden Substituenten und der symmetrischen Stellung



derselben innerhalb des Moleküls nur eine, die *trans*-Form (I), in active Componenten spaltbar sein wird, während die *cis*-Form (II) dem nicht spaltbaren Typus der Mesoweinsäure entspricht. Die sterischen Verhältnisse sind hier dieselben, wie bei dem von Marcuse und Wolfenstein²⁾ untersuchten α, α' -Dimethylpiperidin, von welchem die Theorie ebenfalls eine spaltbare und eine nicht spaltbare Form voraussehen lässt.

Das α, α' -Diphenylpyridin, durch dessen Reduction das Diphenylpiperidin erhalten wurde, gewann ich nach dem früher von mir angegebenen Verfahren³⁾ durch trockne Destillation des Oxims des Cinnamylidenacetophenons,



¹⁾ Diese Berichte 33, 2842 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 2525 [1899].

³⁾ Diese Berichte 28, 1730 [1895].