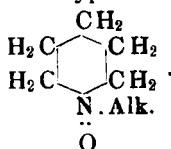


369. Martin Auerbach und Richard Wolffenstein:
Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre
Basen.

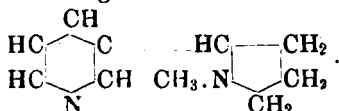
[II. Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ berichteten wir, dass tertiäre, alkylirte Piperidinbasen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ein Sauerstoffatom aufnehmen, indem sich dieses an den Stickstoff anlagert, wodurch derselbe fünfwerthig wird. So entstehen Piperidinverbindungen vom allgemeinen Typus:

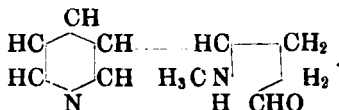


Die Gültigkeit dieser Reaction suchten wir vom Piperidinkern auf den Pyrrolidinkern zu übertragen und wählten dazu das Nicotin, das nach der heute allgemein angenommenen Pinner'schen Formel ein Pyrrolidinderivat von folgender Constitution ist:



Auf den im Nicotin sich befindlichen Pyridinkern: brauchte bei der Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd keine Rücksicht genommen zu werden, da der Eine von uns³⁾ schon besonders nachgewiesen hatte, dass Pyridin durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert wird.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nicotin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$, war schon früher von Pinner und Wolffenstein studirt worden⁴⁾ und dabei als Reactionsproduct eine Verbindung von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, »Oxynicotin« genannt, erhalten worden, der Pinner später folgende Formel zuschrieb:



¹⁾ Vergl. Martin Auerbach: Ueber die Oxydation tertiärer Basen mit Wasserstoffsuperoxyd. Inaug.-Dissertation. Berlin 1900.

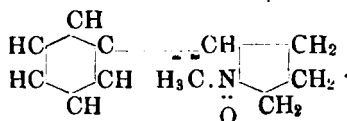
²⁾ Diese Berichte 32, 2507 [1899].

³⁾ Diese Berichte 25, 2777 [1892].

⁴⁾ Diese Berichte 24, 63 [1891]; 25, 1428 [1892].

⁵⁾ Diese Berichte 28, 460 [1895].

Auf Grund der inzwischen bei den alkylirten Piperidinen gemachten Erfahrungen liess sich aber jetzt annehmen, dass auch bei dem »Oxynicotin« einfach eine Sauerstoffanlagerung am Stickstoff stattgefunden habe, ohne Aufspaltung des Pyrrolidinringes, in folgender Weise:



Und in der That zeigt dieses »Nicotinoxid«, wie es jetzt genannt werden muss, ganz das Verhalten, das wir von den alkylirten Piperidinoxiden her kannten; besonders auch die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffatoms durch Einwirkung von schwefliger Säure und sogar schon von salpetriger Säure. Auch liess sich auf keine Weise eine Aldehydgruppe nachweisen.

So schien diese Reaction des Wasserstoffsuperoxyds auf alkylirte Aminbasen von uneingeschränkter Anwendbarkeit, da sie auch von Bamberger und Tschirner¹⁾ auf die Benzolreihe, von Mamlock und Wolfenstein²⁾, sowie Dunstan und Goulding³⁾ auf die aliphatische Reihe übertragen war. Um so überraschender war es für uns aber, dass sie vollkommen versagte, als sie auf alkylirte Naphtylamine ausgedehnt werden sollte.

Dieses abweichende Verhalten der Alkylnaphtylamine gegenüber den Alkylanilinen scheint durch dieselben Ursachen bedingt zu werden, infolge welcher allgemein der Uebergang des dreiwertigen Stickstoffatoms in den fünfwerthigen Zustand bei tertiären Anilinderivaten leichter vor sich geht, als bei den entsprechenden Naphtylaminverbindungen. Dimethylanilin z. B. addirt viel leichter Halogenalkyle als Dimethyl-Naphtylamin; und dementsprechend sind auch die ersteren Verbindungen beständiger als die Naphtylaminalkylhalogenadditionproducte⁴⁾. In unserem speciellen Falle hier, bei der Wasserstoffsuperoxydeinwirkung, verhindert der schwere, negative Naphtylrest überhaupt völlig das Herantreten von Sauerstoff.

Nicotinoxid.

Das Nicotinoxid (30 g) wurde genau nach den Angaben von Pinner und Wolfenstein⁵⁾ aus Nicotin und Wasserstoffsuperoxyd hergestellt, zur Charakterisirung in das Pikrat übergeführt und in Form dieses Salzes analysirt. Schmp. 155—156°.

¹⁾ Diese Berichte 32, 342 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 159 [1900].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 839. Proceedings 1899, 59.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 638 [1878]; 32, 1406 [1899]; 22, 1306 [1889].

⁵⁾ Diese Berichte 24, 63 [1891].

0.1641 g Sbst.: 0.2475 g CO₂, 0.0492 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₁₅N₈. Ber. C 41.50, H 3.14.

Gef. » 41.13, » 3.33.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Nicotinoxyd. 2.5 g der Base wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz von Baryumchlorid schweflige Säure eingeleitet. Durch die Anwesenheit des Baryumsalzes konnte das Fortschreiten der Reaction direct sichtbar gemacht werden; denn die gebildete Schwefelsäure setzte sich sofort mit dem Chlorbaryum um. Die schweflige Säure rief denn auch sofort, schon in der Kälte, einen reichlichen Niederschlag von Baryumsulfat hervor. Nach Beendigung der Reaction wurde die filtrirte Lösung alkalisch gemacht, mit Aether das gebildete Nicotin extrahirt, dieses in das salzsaure Salz übergeführt und als Pikrat analysirt. Schmp. 218°.

0.1538 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0462 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₁₄N₈. Ber. C 42.58, H 3.22.

Gef. » 42.99, » 3.33.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Nicotinoxyd. 2 g der Base wurde mit Natriumnitrit und Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade auf 100° erhitzt, hierauf das Nicotin wie oben gewonnen und gleichfalls als Pikrat zur Analyse gebracht.

0.1476 g Sbst.: 0.2330 g CO₂, 0.0445 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₁₄N₈. Ber. C 42.58, H 3.22.

Gef. » 43.02, » 3.34.

Auch beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine Lösung der Base verlief die Reaction in der gleichen Weise; nämlich unter Abspaltung von Sauerstoff.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf alkylirte Naphtylamine.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf *α*-Dimethylnaphtylamin¹⁾: *α*-Dimethylnaphtylamin (10 g), das uns von den Höchster Farbwerken freundlichst zur Verfügung gestellt worden war, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken, wurde mit etwas mehr als der molekularen Menge 10-procentigen Wasserstoffsuperoxyds (30 g) und der zur Lösung nöthigen Menge Aceton (76 g) angesetzt. Es zeigte sich schon durch den äusserlichen Verlauf der Reaction, dass dieselbe nicht so glatt vor sich ging, wie z. B. bei den Alkylpiperidinen; denn das Wasserstoffsuperoxyd blieb monatelang unzersetzt und musste schliesslich durch Platinschwamm zerstört werden. Bei der Verarbeitung zeigte sich denn auch, dass fast alles Dimethylnaphtylamin unverändert geblieben war. Die Lösung wurde von anorganischen

¹⁾ Landshoff, diese Berichte 11, 638 [1878]; Hantzsch, diese Berichte 13, 1348 [1880]; Pinnow, diese Berichte 32, 1406 [1899].

Bestandtheilen abfiltrirt, das Aceton durch Destillation übergetrieben und der Rückstand nach Zusatz von Kalilauge mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung wurde über geglühtem Glaubersalz getrocknet und nach Entfernung des Aethers im luftverdünnten Raume destillirt. Bei 139–140° (13 mm Druck) gingen 7.4 g unverändertes α -Dimethylnaphtylamin über.

0.1894 g Sbst.: 0.5838 g CO₂, 0.1366 g H₂O.

C₁₂H₁₃N. Ber. C 84.21, H 7.61.

Gef. » 84.07, » 8.01.

Im Kolben blieb ein harziger Rückstand, der, in Wasser unlöslich, in Toluol aufgenommen und nach Abdampfen dieses Lösungsmittels analysirt wurde, behufs Feststellung, ob in ihm etwa das gesuchte Dimethylnaphtylamin oxyd vorliegen könnte.

0.1634 g Sbst.: 0.4829 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 8.6 ccm N (13°, 749.6 mm).

Gef. C 80.6, H 6.5, N 6.3.

Das Dimethylnaphtylamin hatte also, wie aus der Analyse folgt, Sauerstoff aufgenommen; auf keinen Fall aber befand sich dieser Sauerstoff in der Bindungsform mit dem Stickstoff, wie bei den Alkylpiperidinoxiden; denn aus dem Harz liess sich weder durch Zink und Salzsäure, noch durch schweflige Säure α -Dimethylnaphtylamin wiedergewinnen.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf β -Dimethylnaphtylamin¹⁾: Das β -Dimethylnaphtylamin stellten wir aus β -Naphtylamin und Methyljodid dar. Es zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 46°. Siedep. 160–162° (20 mm).

10 g dieser Base wurden mit 20 g zehnpotentigen Wasserstoffsuperoxyds und 115 g Aceton angesetzt. Das Wasserstoffsuperoxyd musste schliesslich nach monatelangen Stehen wie oben durch Platinschwamm zerstört werden. Aus der alkalisch gemachten, von Aceton befreiten Lösung wurde mit Aether ein krystallinisch erstarrender Körper extrahirt, der auf Thon getrocknet und theils durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung, theils durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt wurde. Die Verbindung erwies sich indess nur als unverändertes β -Dimethylnaphtylamin. Schmp. 44–46°.

0.1932 g Sbst.: 0.5943 g CO₂, 0.1320 g H₂O.

C₁₀H₇N(CH₃)₂. Ber. C 84.21, H 7.61.

Gef. » 83.90, » 7.65.

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 13, 2054 [1880]; Bamberger u. Müller, diese Berichte 22, 1306 [1889]; Pinnow, diese Berichte 32, 1406 [1899].

Aus dem in geringer Menge nach der Extraction mit Aether zurückgebliebenen Harz konnte durch Zink und Salzsäure β -Dimethylnaphtylamin nicht regenerirt werden.

Organisches Labor. der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

370. R. Wolfenstein und G. Bumcke: Ueber Cellulose.

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Im Heft 8 dieser Berichte, S. 1434 beschäftigt sich Tollens mit der Hydrocellulose, Oxycellulose und Hydracellulose, welche Letztere wir vor einiger Zeit ¹⁾ durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose gewonnen hatten. Diese Hydracellulose sehen wir als ein Hydrationsproduct der Cellulose, als eine »Hydrocellulose« an, während sie Tollens als ein Oxydationsproduct, als sogenannte »Oxy-cellulose« betrachtet haben will.

Die Hydrocellulosen sind nun, wie allgemein angenommen wird, und wie Tollens auch zugiebt ²⁾, »die durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure von bestimmter Concentration entstehenden Hydrationsproducte der Cellulose«, während die Oxycellulosen aus der Cellulose durch Einwirkung von Schwefelsäure mit Braunstein, von Salzsäure mit Kaliumchlorat u. s. w. entstehen.

Es ist nun von vornherein nicht einzusehen, warum die Säuren für sich allein auf die Cellulose hydrolysirend wirken, in Gegenwart von Oxydationsmitteln, aber ihre hydrolysirende Kraft vollständig verlieren und nun bloß oxydirend wirken sollten.

Den Bildungsvorgang der Oxycellulose sucht Tollens in seiner letzten Publication so zu erklären, dass die Oxycellulose, die bisher hergestellt worden ist, noch Cellulose enthält, »diese Cellulose steht »wahrscheinlich in den Oxycellulosen in ätherartiger Verbindung, d. h. »in durch Sauerstoff vermittelnder Verkettung mit den eigentlichen »Oxydationsproducten und hindert die Letzteren an der Auflösung.«

Nach dieser Anschauung muss also bei der Bildung der Oxy-cellulose ein Condensationsvorgang stattfinden, und die entstandene Oxycellulose müsste mindestens das doppelte Molekulargewicht der Ausgangscellulose haben.

Es wäre demnach zu erwarten, dass die im Molekül grösseren »Oxycellulosen« gegen hydrolysirende Mittel, wie z. B. Säuren mindestens so widerstandsfähig sei sollten, als die ursprüngliche Cellulose; aber in Wirklichkeit lassen sich die »Oxycellulosen« viel leichter hydrolysiren als die Cellulose. So erhielt erst vor einigen Wochen Nastu-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2493 [1899].

²⁾ Diese Berichte 34, 1436 [1901].