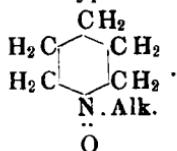


**369. Martin Auerbach und Richard Wolffenstein:**  
**Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen.**

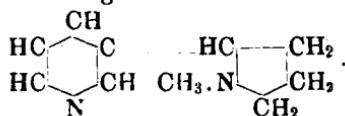
[II. Mittheilung.<sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> berichteten wir, dass tertiäre, alkylirte Piperidinbasen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ein Sauerstoffatom aufnehmen, indem sich dieses an den Stickstoff anlagert, wodurch derselbe fünfwertig wird. So entstehen Piperidinverbindungen vom allgemeinen Typus:

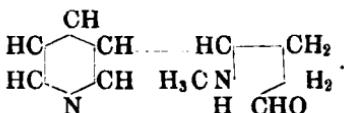


Die Gültigkeit dieser Reaction suchten wir vom Piperidinkern auf den Pyrrolidinkern zu übertragen und wählten dazu das Nicotin, das nach der heute allgemein angenommenen Pinner'schen Formel ein Pyrrolidinderivat von folgender Constitution ist:



Auf den im Nicotin sich befindlichen Pyridinkern brauchte bei der Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd keine Rücksicht genommen zu werden, da der Eine von uns<sup>3)</sup> 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 worden<sup>4)</sup> 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:



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

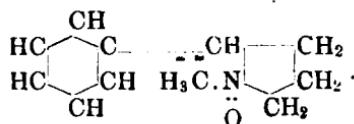
<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2507 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2777 [1892].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 63 [1891]; 25, 1428 [1892].

<sup>5)</sup> 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 »Nicotinoxyd«, 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 schwefriger 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 Tschirner<sup>1)</sup> auf die Benzolreihe, von Mamlock und Wolffenstein<sup>2)</sup>, sowie Dunstan und Goulding<sup>3)</sup> 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 dreiwerthigen 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 Naphtylaminalkylhalogenadditionsprodukte<sup>4)</sup>. In unserem speciellen Falle hier, bei der Wasserstoffsuperoxydeinwirkung, verhindert der schwere, negative Naphtylrest überhaupt völlig das Herantreten von Sauerstoff.

#### Nicotinoxyd.

Das Nicotinoxyd (30 g) wurde genau nach den Angaben von Pinner und Wolffenstein<sup>5)</sup> aus Nicotin und Wasserstoffsuperoxyd hergestellt, zur Charakterisirung in das Pikrat übergeführt und in Form dieses Salzes analysirt. Schmp. 155—156°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 342 [1899]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 159 [1900].

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 69, 839. Proceedings 1899, 59.

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

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 63 [1891].

0.1641 g Sbst.: 0.2475 g CO<sub>2</sub>, 0.0492 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>15</sub>N<sub>8</sub>. 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 Baryum-chlorid 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 salzaure Salz übergeführt und als Pikrat analysirt. Schmp. 218°.

0.1538 g Sbst.: 0.2425 g CO<sub>2</sub>, 0.0462 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>. Ber. C 42.58, H 3.22.

Gef. » 42.99, » 3.33.

**Einwirkung von salpetriger Säure auf Nicotinoxyd.**  
 2 g der Base wurde mit Natriumuitrit 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 CO<sub>2</sub>, 0.0445 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>. 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 Wasserstoffsperoxyd auf alkylirte Naphtylamine.**

**Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf *α-Dimethylnaphtylamin*<sup>1)</sup>:** *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-prozentigen Wasserstoffsperoxyds (30 g) und der zur Lösung nötigen 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 Wasserstoffsperoxyd 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

<sup>1)</sup> 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  $\alpha$ -Dimethyl-naphtylamin über.

0.1594 g Sbst.: 0.5838 g CO<sub>2</sub>, 0.1366 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N. 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 Dimethylnaphtylaminoxyd vorliegen könnte.

0.1634 g Sbst.: 0.4829 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 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 Alkyl-piperidinoxyden; denn aus dem Harz liess sich weder durch Zink und Salzsäure, noch durch schweflige Säure  $\alpha$ -Dimethylnaphtylamin wiedergewinnen.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf  $\beta$ -Dimethylnaphtylamin<sup>1)</sup>: Das  $\beta$ -Dimethylnaphtylamin stellten wir aus  $\beta$ -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 zehnprozentigen Wasserstoffsperoxyds und 115 g Aceton angesetzt. Das Wasserstoffsperoxyd musste schliesslich nach monatelangen Stehen wie oben durch Platin-schwamm 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 Umlenkkrystallisiren aus alkoholischer Lösung, theils durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt wurde. Die Verbindung erwies sich indess nur als unverändertes  $\beta$ -Dimethylnaphtylamin. Schmp. 44—46°.

0.1932 g Sbst.: 0.5943 g CO<sub>2</sub>, 0.1320 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 84.21, H 7.61.

Gef. » 83.90, » 7.65.

<sup>1)</sup> 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  $\beta$ -Dimethyl-naphthylamin nicht regenerirt werden.

Organisches Labor. der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

**870. R. Wolffenstein und G. Bumcke: Ueber Cellulose.**  
(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Im Heft 8 dieser Berichte, S. 1434 beschäftigt sich Tollens mit der Hydrocellulose, Oxy cellulose und Hydralcellulose, welch Letztere wir vor einiger Zeit<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Cellulose gewonnen hatten. Diese Hydralcellulose 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<sup>2)</sup>, »die durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure von bestimmter Concentration entstehenden Hydrationsproducte der Cellulose«, während die Oxy cellulosen 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 blos oxydirend wirken sollten.

Den Bildungsvorgang der Oxy cellulose sucht Tollens in seiner letzten Publication so zu erklären, dass die Oxy cellulose, die bisher hergestellt worden ist, noch Cellulose enthält, »diese Cellulose steht wahrscheinlich in den Oxy cellulosen 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 Oxy cellulose müsste mindestens das doppelte Molekulargewicht der Ausgangscellulose haben.

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2493 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1436 [1901].