

Wir veröffentlichen diese vorläufige Mittheilung einerseits mit Rücksicht auf das mit den Cellulose-Nitraten verbundene besondere Interesse und andererseits als einen directen Beitrag zu der praktischen Frage nach den Ursachen der Instabilität dieser Nitrate.

Zum Schlusse möchten wir unserem Freunde, Hrn. Dr. R. Messel, für seine Mitwirkung bei der Ausführung dieses Theiles der Untersuchung unseren Dank abstatten.

4 New Court, W.C. and 89 Bartholomew Close, E.C., London
1. Juli 1901.

389. L. Mamlock und R. Wolffenstein: Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine.

(II. Mittheilung.)

[Vorgetr. in der Sitzung vom 12. Nov. 1900 von Hrn. R. Wolffenstein.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichteten wir über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Dipropylamin und Tripropylamin und die hierbei erfolgende Bildung von β -Dipropylhydroxylamin, $(C_3H_7)_2N \cdot OH$, resp. Tripropylaminoxyd, $(C_3H_7)_3NO$.

Die Fortführung dieser Untersuchungen brachte uns auch die Lösung der Frage nach dem Wesen der Isomerie, die zwischen dem von Bevad²⁾ aus Nitroäthan und Zinkäthyl und dem von Dunstan und Goulding³⁾, sowie Lachman⁴⁾ auf anderem Wege erhaltenen Triäthylaminoxyd besteht.

Die besagte Isomerie schien um so räthselhafter, als beide Körper, sowohl das Bevad'sche, als das Dunstan-Goulding-Lachman'sche Triäthylaminoxyd, bei der Reduction in Triäthylamin übergehen sollten, wodurch für beide die Constitution $(C_2H_5)_3N \cdot O$ bewiesen schien.

Nun fanden wir, dass sich die β -Dialkylhydroxylamine von den Trialkylaminoxyden durch ihr Verhalten charakteristisch unterscheiden.

Die Ersteren bilden mit schwefliger Säure alkylirte Sulfaminsäuren, besitzen gleich dem Hydroxylamin starke Reduktionskraft und sind unzersetzt destillirbar.

¹⁾ Diese Berichte 33, 159 [1900].

²⁾ Diese Berichte 21, Ref. 479 [1888]; 22, Ref. 250 [1889].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 793 [1899].

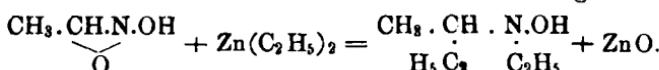
⁴⁾ Diese Berichte 33, 1025 [1900].

Die Trialkylaminoxyde dagegen bilden mit schwefliger Säure neutrale Verbindungen (*N*-Oxytrialkylsulfaminsäureanhydride), besitzen keine Reduktionskraft und zerfallen bei der Destillation.

Ihren Eigenschaften nach schien die Bevad'sche Base in die Kategorie der β -Dialkylhydroxylaminderivate zu gehören, wie wir es schon bei der Discussion der Lachman'schen Arbeit in der Sitzung der D. chem. Gesellschaft vom 9. 4. 1900 aussprachen.

Den definitiven Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung brachte die Reduction der Bevad'schen Base; denn die hierbei gebildete Aminbase erwies sich als eine secundäre Aminbase (Aethyl-sec.-Butyl-Amin), und nicht, wie bisher angenommen wurde, als das tertiäre gleich zusammengesetzte Triäthylamin.

Die Bildung von Aethyl-sec.-Butyl-Amin bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Nitroäthan wird leicht verständlich, wenn man für Nitroäthan die Formel $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{N.OH}$ zu Grunde legt. Die Reaction findet dann ihren einfachsten Ausdruck in der Gleichung:



In einer inzwischen erschienenen Experimentalarbeit kommt Bevad¹⁾ selbst gegenüber seiner früheren Auffassung zu dem gleichen Resultat, in Betreff der Constitution seines »Triäthylaminoxyds«, indem er beweist, dass die durch Reduction daraus entstehende Base Aethyl-sec.-Butyl-Amin ist.

Im folgenden *experimentellen Theil* sind zunächst die auf das β -Dipropylhydroxylamin und das Tripropylaminoxyd bezüglichen Versuche und im Anschluss daran die Untersuchungen über die Bevad'sche Base mitgetheilt.

Tripropylaminoxyd aus β -Dipropylhydroxylamin oder aus Hydroxylamin:

Dipropylhydroxylamin (2 g) wurde mit Propyljodid (3 g) und überschüssigem Natriumpropylat in propylalkoholischer Lösung bei 60—70° zwei Tage lang stehen gelassen, sodann mit Salzsäure neutralisiert und im Vacuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol-Aether extrahirt, der Extract zur Trockne gebracht, mit wenig Wasser aufgenommen, mit Pikrinsäure gefällt und filtrirt. Hierbei ging das ölige Pikrat des unveränderten Dipropylhydroxylamins in das Filtrat, auf dem Filter blieb das gut krystallisierte Pikrat des entstandenen Tripropylaminoxydes. Schmp. 130°. Ausbeute 15 pCt.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 32, 455—542 [1900]. Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 94, 193 [1901].

0.2009 g Sbst.: 0.3419 g CO₂, 0.1142 g H₂O.
 $C_{15}H_{24}N_4O_8$. Ber. C 46.39, H 6.18.
 Gef. » 46.41, » 6.31.

Im Anschluss an diese Alkylierung untersuchten wir die Einwirkung von Propyljodid auf Hydroxylamin selbst, da sich auch hierbei die Bildung von Tripropylaminoxyd erwarten liess. Dunstan und Goulding¹⁾, welche die Alkylierung des Hydroxylamins beschrieben haben, geben als einziges hierbei entstehendes Hydroxylaminderivat β -Dipropylhydroxylamin an. Nach unseren Versuchen lässt sich die Reaction aber bis zum Tripropylaminoxyd führen; nur ist hierzu die Anwesenheit von Alkali erforderlich.

Hydroxylaminchlorhydrat (3 g) wurde in Propylalkohol mit Propyljodid (7 g) und überschüssigem Natriumpropylat versetzt. Nach einigen Tagen wurde mit Salzsäure neutralisiert, der Propylalkohol im Vacuum abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge behandelt und das gebildete Dipropylhydroxylamin durch Ausäthern entfernt. Zur Identificirung wurde es in das saure Oxalat (C₃H₇)₃N.OH, C₂H₂O₄, Schmp. 139°, übergeführt.

0.1088 g Sbst.: 6.2 ccm N (18.5°, 760 mm).

$C_8H_{17}NO_5$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.57.

Das gleichzeitig gebildete Tripropylaminoxyd wurde durch Chloroform-Extraction aus der alkalischen Lösung gewonnen und als Pikrat (Schmp. 130°) analysirt.

0.1093 g Sbst.: 13.6 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_{15}H_{24}N_4O_8$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.39.

Ausbeute 10 pCt. der Theorie.

Tripropylaminoxydhydrat: Das freie Tripropylaminoxyd, aus Tripropylamin und Wasserstoffsuperoxyd dargestellt, entspricht der Analyse nach der Formel



enthält also ein Molekül Wasser, welches es nicht ohne gleichzeitigen weiteren Zerfall abgibt.

Zur Darstellung dieses Tripropylaminoxydhydrats liessen wir chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd von Merck auf Tripropylamin in Gegenwart des zur Lösung erforderlichen Acetons einwirken. Nach beendigter Reaction wurde das entstandene Tripropylaminoxydhydrat durch Concentration der Lösung im Vacuum bei 50° und darauf folgende Trocknung im Exsiccator über Phosphorpentooxyd als weisse, krystallinische Masse analysenrein erhalten.

0.1589 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.1774 g H₂O.

$C_9H_{23}NO_5$. Ber. C 61.02, H 12.99.

Gef. » 60.89, » 12.40.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 793 [1899].

Auch die Titration der Base mit $1/10$ -norm. Schwefelsäure bestätigte die Richtigkeit der Hydratformel.

0.2043 g Sbst. verbrauchten 11.59 ccm H_2SO_4 ; ber. für $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_2$: 11.54 ccm H_2SO_4 .

Wie zu erwarten war, lässt sich Tripropylaminoxyd mit Leichtigkeit in Tripropylamin zurückverwandeln, so z. B. durch Phosphor-pentachlorid, und besonders leicht durch salpetrige oder schweflige Säure.

In eine heisse, wässrige Lösung von Tripropylaminoxyd wurde Schwefligsäuregas eingeleitet, nach dem Erkalten überschüssiges Alkali hinzugefügt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthielt das gebildete Tripropylamin, das zur Analyse in das Pikrat (Schmp. 116°) übergeführt wurde.

0.1581 g Sbst.: 0.2826 g CO_2 , 0.1012 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. C 48.38, H 6.45.

Gef. » 48.74, » 7.11.

In der Kälte indess wirkt die schwefelige Säure ganz anders ein; dann gelangt man zu dem im Folgenden beschriebenen *N*-Oxytripropylsulfaminsäureanhydrid, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NSO}_3$.

Beim Einleiten von Schwefligsäuregas in eine eiskalte, wässrige Lösung des Tripropylaminoxydes schieden sich weisse, seidenglänzende Krystallchen ab, die in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht-, in Wasser und Ligroin unlöslich waren. Schmp. 159°. Die Verbindung ist der Analyse nach ein Additionsproduct von einem Molekül Base und einem Molekül Schwefeldioxyd.

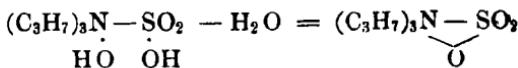
0.1311 g Sbst.: 0.2327 g CO_2 , 0.1143 g H_2O , — 0.1076 g Sbst.: 5.6 ccm N (19.5, 759 mm). — 0.1033 g Sbst.: 0.1100 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NSO}_3$. Ber. C 48.43, H 9.41, N 6.27, S 14.35.

Gef. » 48.41, » 9.68, » 5.96, » 14.62.

Die Verbindung reagirt neutral. Beim Erhitzen mit Wasser geht sie in schwefelsaures Tripropylamin über.

Ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach ist sie aufzufassen als das Anhydrid einer *N*-Oxytripropylsulfaminsäure:



Sie gehört in eine Kategorie mit den von Auerbach und Wolffenstein¹⁾ aus *N*-Alkylpiperidinoxiden und Schwefeldioxyd erhaltenen Additionsproducten.

Zu demselben *N*-Oxytripropylsulfaminsäureanhydrid gelangten wir auch bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Tripropylamin nach dem von Beilstein und Wiegand²⁾ für die Darstellung von *N*-Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2509 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 16, 1267 [1883].

triäthylsulfaminsäureanhydrid (»*Auhydrotriäthylsulfaminsäure*«) angegebenen Verfahren.

In Tripropylamin wurde unter Eiskühlung Schwefelsäureanhydrid in Dampfform eingeleitet; das gebildete, graubraune, feste Reactionsproduct wurde dann mit Wasser aus dem Kolben gespült und abfiltrirt. Der so erhaltene Rückstand wurde in Aceton gelöst, von einer geringen kohligen Verunreinigung abfiltrirt, und aus dem Filtrat das *N*-Oxytripropylsulfaminsäureanhydrid durch Wasser gefällt. Die so erhaltene Verbindung ist in jeder Beziehung mit der obigen, aus Tripropylaminoxyd und Schwefeldioxyd erhaltenen identisch. Schmp. 159°.

0.1145 g Sbst.: 0.1225 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NSO}_3$. Ber. S 14.35. Gef. S 14.70.

In ähnlicher Weise liess sich auch die aus β -Dipropylhydroxylamin und schwefliger Säure erhaltene Verbindung, die Dipropylsulfaminsäure, direct vom Dipropylamin aus erhalten.

Wir verfuhren in der Hauptsache nach dem von Behrend¹⁾ zur Darstellung alkylirter Sulfaminsäuren angegebenen Verfahren:

Dipropylamin (5 g) wurde unter Kühlung mit Sulfurylchlorid (15 g) übergossen und nachdem die erste heftige Einwirkung nachgelassen hatte, etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das bierdurch gebildete Dipropylsulfaminsäurechlorid $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NSO}_3\text{Cl}$ wurde durch Kochen mit Wasser zersetzt und die wässrige Lösung eingedampft. Der so erhaltene krystallisierte Rückstand (schwefelsaures Dipropylamin und Dipropylsulfaminsäure) wurde mit Benzol extrahirt; die Säure allein ging in Lösung und wurde durch Ligroin gefällt. Schmp. 135°. Ausbeute 2.7 g = 42 pCt. der Theorie.

0.1465 g Sbst.: 0.2153 g CO_2 , 0.1105 g H_2O . — 0.1102 g Sbst.: 7.6 ccm N (18.5°, 754 mm). — 0.1164 g Sbst.: 0.1490 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NSO}_3$. Ber. C 39.78, H 8.29, N 7.73, S 17.68.

Gef. » 40.08, » 8.38, » 7.88, » 17.58.

Mit der aus Dipropylhydroxylamin und schwefliger Säure erhaltenen ist diese Dipropylsulfaminsäure in der That vollkommen identisch.

Darstellung der Bevad'schen Base: 60 g Zinkäthyl, gelöst in 70 ccm trocknen Aethers, wurden mit 18.5 g Nitroäthan versetzt und unter Luftabschluss sich selbst überlassen. Nach Verlauf von 3 Wochen wurde die Lösung zur weiteren Verarbeitung in Eiswasser gegossen. Hierbei entwickelte sich ein brennbares Gas (Aethan), und Zinkhydroxyd fiel aus. Das wässrige Reactionsgemisch wurde der Dampfstromdestillation unterworfen. Das Destillat, bestehend aus

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 118 [1884].

einer wässrigen und einer ätherischen Schicht, wurde mit Salzsäure neutralisiert, und beide Schichten im Scheidetrichter von einander getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine geringe Menge unveränderten Nitroäthans (Sdp. 114°).

Die wässrige, salzaure Schicht wurde eingedampft und sodann mit Natronlauge versetzt; es schied sich eine ölige Base ab, die über entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde. Die so erhaltene Base stimmte in allen Punkten mit Bevad's »Triäthylaminoxyd« überein: sie löste sich leicht in Aether, schwer in Wasser, reducirt Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und sott unzersetzt bei 154—157° (bei 84—87° unter 75 mm Druck).

0.2054 g Sbst.: 21 ccm N (20°, 762 mm).

$C_6H_{15}NO$. Ber. N 11.92. Gef. N 11.72.

Ausbeute: 37 pCt. der Theorie.

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Bevad'sche Base: Bildung von Aethyl-sec.-Butyl-Sulfaminsäure.

In eine Benzollösung der Bevad'schen Base wurde Schwefeldioxyd eingeleitet. Die Lösung wurde sodann von dem Benzol durch Verdunsten befreit. Es hinterblieb eine zäbe Masse, die nach dem Uebergießen mit Aether und Verdunsten desselben zu einem amorphen weissen Körper erstarrte. Der Analyse nach bildet dieser Körper ein Additionsproduct von einem Molekül der Base $C_6H_{15}NO$ mit einem Molekül Schwefeldioxyd:

0.1580 g Sbst.: 0.2310 g CO_2 , 0.1240 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 0.1394 g $BaSO_4$.

$C_6H_{15}NSO_3$. Ber. C 39.78, H 8.29, S 17.68.
Gef. » 39.87, » 8.71, » 17.59.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Ligroin. Schmp. 89—93°. Er zeigt den Charakter einer Säure: er röthet Lakmus-, bläut Congo-Papier und bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches Baryumsalz.

Besagte Verbindung ist als Aethyl-sec.-Butyl-Sulfaminsäure, $(C_2H_5>N.SO_3.OH)$, zu bezeichnen.

Reduction der Bevad'schen Base: Die Bevad'sche Base wurde mit Zink und Salzsäure reducirt und so eine Base erhalten, die, genau so wie es Bevad in seiner kürzlich erschienenen, oben citirten Arbeit angiebt, sich als Aethyl-sec.-Butyl-Amin durch Analyse und durch ihr chemisches Verhalten charakterisiert. Die ihr entsprechende Hydroxylaminbase, die Bevad'sche Base ist dementsprechend als β -Aethyl-sec.-Butyl-Hydroxylamin zu bezeichnen.

Die anfängliche irrtümliche Vorstellung von der Constitution des Bevad'schen »Triäthylaminoxyds« ist mithin einzig darauf zurückzuführen, dass man die durch Reduction daraus erhaltene Aminbase, das Aethyl-*sec.*-Butyl-Amin, für das gleich zusammengesetzte Triäthylamin gehalten hatte.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule. Berlin.

390. Erich Baum: Ueber das Anhydrid der Brenzsleimsäure.

(Eingegangen am 11. Juli 1901.)

Im Verlauf einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlorids der Brenzsleimsäure auf Amine, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Harries unternommen habe, wurde aus wässriger Methylaminlösung und Brenzsleimsäurechlorid bei Gegenwart von Soda ein fester Körper erhalten, der aus Alkohol in feinen Nadeln kristallisierte. Derselbe ist nach der Analyse das Anhydrid der Brenzsleimsäure.

Es handelt sich also hier um eine Reaction, die der von Wedekind beschriebenen Bildung von Säureanhydriden aus den Chloriden in wässriger Lösung bei Gegenwart von tertiären Aminen¹⁾ analog verläuft.

Das Anhydrid wurde dann auch nach dem Vorgange Wedekind's durch Eintragen von 2 g in Aether gelösten Pyridins in 3 g ebenfalls mit Aether verdünnten Brenzsleimsäurechlorids und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser erhalten. In besserer Ausbeute entsteht es jedoch durch Einwirkung des Chlorids auf das Natrium- oder Silber-Salz der Brenzsleimsäure.

Brenzsleimsäureanhydrid krystallisiert aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln. Es schmilzt bei 73° und siedet nicht ganz unzerstetzt bei 325°.

0.2806 g Sbst.: 0.5960 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

C₁₀H₆O₅. Ber. C 58.2, H 2.9.

Gef. » 57.94, » 3.04.

Brenzsleimsäureanhydrid ist löslich in Alkohol, besonders leicht löslich in Aether. Es ist beständig gegen Wasser, sowie gegen Soda und Alkalilauge in der Kälte.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2070 [1901].