

Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$. Hellbraune Blättchen, welche bei $223-224^\circ$ unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in Alkohol.

0.0995 g Stbst.: 16.5 ccm N (17° , 734.5 mm).

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$. Ber. N 18.87. Gef. N 18.52.

Lemberg, August 1901.

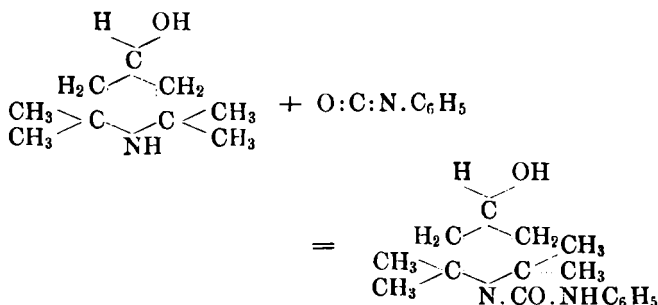
Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

452. Erich Groschuff: Ueber Isomerien in der Piperidinreihe.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

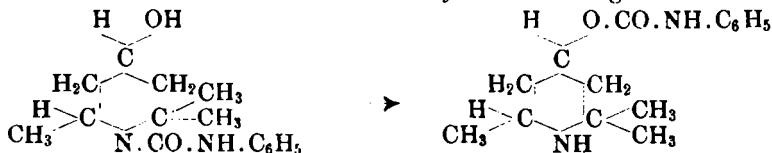
(Eingegangen am 14. August 1901; vorgetragen in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. C. Harries.)

Bringt man die Alkamine der Triacetonaminreihe mit Phenylcyanat zusammen, so bilden sich Harnstoffe durch Anlagerung des Phenylcyanats an die Imidgruppe¹⁾:



Das Merkwürdige ist nun, dass diese Harnstoffe in zwei isomeren Formen auftreten: die zunächst entstandene Verbindung lagert sich beim Kochen mit Benzol in eine andere von ganz ähnlichen Eigenschaften um.

Genauer wurde diese Beobachtung bei dem Triacetonalkamin und bei dem sogenannten stabilen oder α -Vinyldiacetonalkamin²⁾ verfolgt. Zunächst hätte man die Isomerie in der Weise deuten können, dass in dem einen Product, welches zuerst entsteht, ein Harnstoff vorliegt, welcher sich beim Kochen in ein Phenylurethan umlagert:

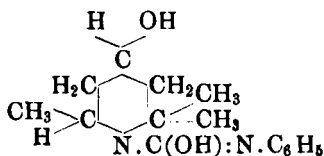


¹⁾ Vergl. Marcuse und Wolfenstein; diese Berichte **34**, 2426 [1901].

²⁾ C. Harries, Ann. d. Chem. **294**, 372 [1897].

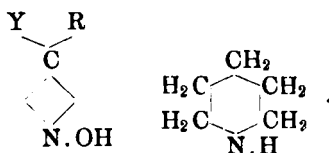
Zwei solche Körper müssten sich aber durch ihre Basicität stark unterscheiden. Beide Producte sind neutral.

Sodann war es möglich, dass die eine Verbindung den wahren Harnstoff, die andere dagegen eine tautomere Form desselben darstellt, wie es durch folgende Formel wiedergegeben wird:

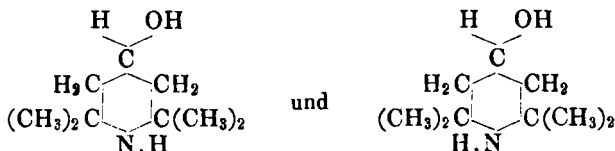


Diese Letztere müsste dann aber in Alkalien löslich sein, indessen werden beide Harnstoffe von Alkali nicht aufgenommen. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass die beiden Harnstoffderivate stereomer sind, und da die Stereoisomerie nicht durch eine Asymmetrie der Kohlenstoffatome hervorgerufen werden kann, wie bei dem symm. Triacetonalkamin, muss der Grund in einer sogenannten Stickstoffisomerie gesucht werden.

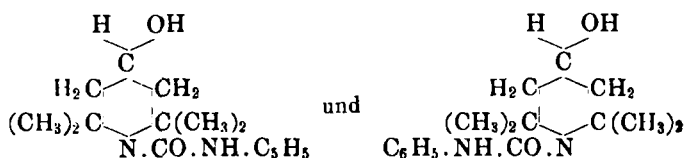
Bei dem gegenwärtigen Stande der Lehre vom dreiwertigen asymmetrischen Stickstoffatom glaube ich folgende Interpretation geben zu dürfen, indem ich die Hantzsch-Werner'sche Theorie von den stereomeren Oximen auf Ringsysteme verallgemeinere und annehme, dass ein Oxim den einfachsten Fall eines Stickstoff-Kohlenstoffringes darbietet:



Liegen beim dreiwertigen Stickstoffatom zwei Valenzen in einer Ebene, die dritte aber nicht, so wird z. B. beim Piperidin erst dann ein Stickstoffisomeriefall vorauszusehen sein, wenn in den Kohlenstoffring eine andere Gruppe, ganz gleich ob symmetrisch oder unsymmetrisch, eintritt. So z. B. sind zwei stickstoffisomere Triacetonalkamine denkbar, in welchen bei dem einen das Wasserstoffatom des Stickstoffs auf derselben Seite wie die Hydroxyle, bei dem anderen auf verschiedenen Seiten sich befindet:



Dann sind die beiden Phenylharnstoffe nichts anderes als Derivate dieser beiden Formen:



Bekanntlich hat Ladenburg¹⁾ schon vor längerer Zeit beim Coniin und Pipecolin solche Stickstoffisomerien gefunden zu haben geglaubt; durch die Versuche von Wolfenstein²⁾ und Marckwald³⁾ ist aber mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen worden, dass in dem sogenannten Isoconiin und Isopipecolin nur Gemische von *d*- und *i*-Coniin, bzw. *i*-Pipecolin vorliegen.

Wie später gezeigt werden wird, scheinen in der That die stickstoffisomeren Alkamine selbst so labil zu sein, dass es kaum möglich sein wird, sie zu isoliren. Die dritte Valenz des Stickstoffs muss erst durch eine grössere Gruppe belastet sein, wenn die Isomerie zu Tage treten soll.

Ich habe nämlich versucht, aus den isomeren Harnstoffen — dies ist bis jetzt nur beim α -Vinyldiacetonalkamin durchgeführt worden — die zugehörigen stickstoffisomeren Alkamine durch Spaltung zu regeneriren.

Hierbei hat sich gezeigt, dass aus dem direct entstehenden Phenylharnstoff nur ein Vinyldiacetonalkamin, das schon bekannte vom Schmp. 136°, zurückgewonnen wird, aus der umgelagerten Verbindung dagegen ein Alkamin regenerirt werden kann, in welchem sich deutlich zwei Krystallformen unterscheiden lassen.

Eine Trennung dieser beiden Modificationen hätte sich nur durch mechanische Auslese der Krystalle ermöglichen lassen, welche aber durch die Kleinheit und geringe Menge der Krystallindividuen der einen Modification bisher gänzlich verhindert wurde. Es ist indessen immerhin möglich, dass man bei Anwendung erheblich grösserer Materialmengen zum Ziele gelangen kann.

C. Harries hat früher gezeigt, dass das dem stabilen Vinyl-diacetonalkamin entsprechende Amin, das α -*p*-Aminotrimethylpiperidin mit Schwefelkohlenstoff zwei isomere Thiocarbamate zu bilden befähigt ist⁴⁾. Das zunächst entstehende geht durch Kochen mit Wasser in das andere über.

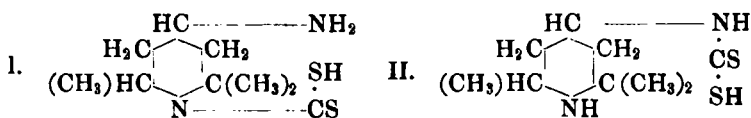
¹⁾ Diese Berichte **26**, 854 [1893]; **27**, 859, 3062 [1894]; **29**, 422, 2706 [1896].

²⁾ Diese Berichte **27**, 2615 [1894]; **29**, 1956 [1896].

³⁾ Diese Berichte **29**, 43 u. 1293 [1896].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **294**, 336 [1897].

Damals wurde vermuthet, dass die beiden Thiocarbamate strukturverschieden im Sinne der folgenden Formeln seien:

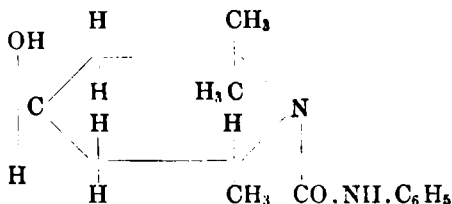


Es darf jetzt als sicher angenommen werden, dass diese Hypothese nicht richtig ist. Die beiden Thiocarbamate scheinen vielmehr stereoisomer wie die Phenylharnstoffe zu sein und beide nach der Formel II zusammengesetzt zu sein¹⁾.

Im Hinblick auf die jüngst veröffentlichten Befunde von Hermann Pauly²⁾ über die Thiocarbamate des Aminotetramethylpyrrolidins haben diese Anschauungen allgemeineres Interesse.

Experimenteller Theil

Primäres Phenylcyanatderivat des α -Vinylacetonalkamins.



Zu einer Lösung von 7 g α -Vinylacetonalkamin in 70 ccm heissem Benzol werden 6 g Phenylisocyanat in etwa 1–2 ccm Benzol gegeben. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff ab, der in Alkohol, Aether und Wasser nicht löslich ist. Aus heissem Benzol, von dem 35 ccm 1 g lösen, krystallisirt er in Nadelchen vom Schmp. 136°. Zur Analyse wird die Substanz aus Benzol umkrystallisirt.

0.2279 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5680 g CO_2 , 0.1705 g H_2O . — 0.2367 g Sbst.: 21.4 ccm N (14°, 768 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 68.70, H 8.40, N 10.68.

Gef. » 68.87, » 8.37, » 10.81.

Molekular-Gewicht, bestimmt nach Landsberger.

0.1956 g Sbst. in 22.66 g Chloroform: 0.155° Siedepunkterhöhung.

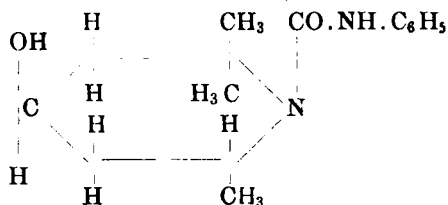
Ber. M 262. Gef. M 203.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 254° und wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des Harnstoffs. Es giebt an Wasser leicht die Salzsäure ab.

¹⁾ Vergl. Bernhard Schellhorn, Inaug.-Dissert., Berlin 1897.

²⁾ Pauly und Schaum, diese Berichte 34, 2288 [1901].

Secundäres Phenylcyanatderivat des α -Vinylacetonalkamins,



wird erhalten durch 40 stündiges Kochen des primären Harnstoffs in Benzol. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt eine kleine Menge Diphenylharnstoff (Schmp. 235°) heraus. Nach dem Abfiltriren des Letzteren destillirt man das Benzol bis auf ca. 4–5 ccm pro Gramm ab; aus dem Rückstand scheiden sich dann beim Reiben Krystalle aus. Dieselben zeigten ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Ausgangskörper, nur sind sie bedeutend leichter in Benzol löslich; aus beissem Benzol umkrystallisirt — 1 g wurde von 3–4 ccm Benzol aufgenommen — zeigen sie den Schmp. 147°. Die Ausbeute beträgt aus 10 g primärem Harnstoff 9 g Rohproduct.

0.2047 g Sbst.: 0.5096 g CO₂, 0.1560 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 18.8 ccm N (14.5°, 756 mm).

C₁₅H₂₂O₂N₂. Ber. C 68.70, H 8.40, N 10.68.

Gef. » 67.91, » 8.53, » 10.95.

Molekular-Gewicht, bestimmt nach Landsberger.

0.2037 g Sbst. in 24.30 g Chloroform: 0.130° Siedepunkterhöhung.

Ber. M 262. Gef. M 235.

Gleiche Proben der beiden Isomeren zusammengerieben, sintern bereits bei 124° stark zusammen und schmelzen bei 131–132°, statt bei 136° bzw. 147°.

Das salzsaure Salz, auf die vorhin beschriebene Art bereitet, schmilzt bei 237°; es hat die gleichen Eigenschaften wie die erstere Verbindung.

Die Spaltung der beiden Harnstoffe konnte durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 110° oder durch Kochen mit Natriumäthylat auf dem Wasserbade bewirkt werden. Es entstehen Kohlensäure, Anilin und α -Vinylacetonalkamin (vergl. das früher Gesagte).

Die entsprechenden Phenylcyanatderivate des Triacetonalkamins schmelzen bei 129° bzw. 138°.