

daß man in 25 ccm bei  $n_{10}$ -Lösungen 1 Mol. Bisulfit auf 2000 Mol. Thiosulfat, bei  $n_{50}$ -Lösungen 1 Mol. auf 500 Mol. noch sicher nachweisen kann<sup>1)</sup>. Der Zunahme des Wirkungswertes nach hätten die gealterten Thiosulfat-Lösungen das 20—50-fache dieses Betrages enthalten müssen; sie verbrauchten aber ohne und mit Jodat-Zusatz stets die gleiche Menge Jod. Das Stärkerwerden beruht also sicher nicht auf einer Sulfitbildung.

Durch Prüfen mit Nitroprussidnatrium konnte ebenso festgestellt werden, daß sich kein Sulfid gebildet hat, da die Mengen Sulfid, die der beobachteten Verstärkung entsprechen würden, auch 20—60-mal größer sind als die leicht nachweisbaren, und da keine der gealterten Lösungen mit Nitroprussidnatrium reagierte.

Ergebnis: Ein ganz geringer Alkali-Zusatz bewirkt, daß Thiosulfat-Lösungen sich vom ersten Tag an unverändert halten; die Veränderung, die sie sonst erleiden, scheint daher tatsächlich von der schwach sauren Reaktion des destillierten Wassers herzurühren. Sie beruht aber sicher weder auf einer Bildung von Sulfit noch von Sulfid.

### 346. Julius v. Braun und Josef Weismantel: Entalkylierung gemischter sekundärer Basen durch Chlorphosphor.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. September 1922.)

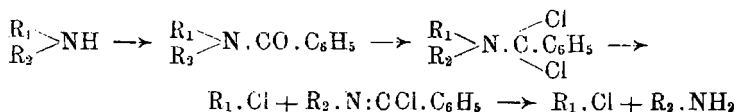
In dem Komplex von Arbeiten, die der eine von uns im wesentlichen in den Jahren 1901—1909 ausgeführt hat und welche die Frage des Abbaues offener und cyclischer tertiärer Basen zu sekundären Basen, primären Basen und schließlich zu Ammoniak zum Gegenstand haben<sup>2)</sup>, war noch eine Frage ungeklärt geblieben. Während für die Reaktion:



die Reihenfolge, in welcher die Kohlenwasserstoff-Reste verschiedener Art und Größe in bezug auf die Leichtigkeit ihrer Abspaltung vom Stickstoff zu ordnen sind, ermittelt worden war, so daß bei gemischten tertiären Basen der Reaktionsverlauf mit Bromcyan vorausgesagt werden kann, war für die Reaktion:

<sup>1)</sup> Alkalische Lösungen werden mit einem kleinen Überschuß von Magnesiumsulfat versetzt und das Filtrat geprüft.

<sup>2)</sup> Vergl. die Zusammenstellung in der Festschrift O. Wallach (Göttingen 1909, Vandenhoeck und Ruprecht), S. 313—386.



das Gleiche noch nicht ermittelt worden. Wir haben nunmehr diese Lücke ausgefüllt, und zwar haben wir die meisten der einfacheren Kohlenwasserstoff-Reste, die seinerzeit bei der Bromcyan-Reaktion geprüft worden waren, paarweise miteinander verglichen. Es waren dies:

Methyl, Äthyl, Propyl, *n*-Butyl und Benzyl.

Wir fanden, daß zwischen der Bromcyan- und der Chlorphosphor-Reaktion eine absolute Übereinstimmung herrscht; denn in bezug auf die Leichtigkeit, mit der diese vier Reste vom Stickstoff abgelöst werden, können sie in die Reihe:

Benzyl — Methyl — Äthyl — Propyl — *n*-Butyl

gebracht werden, so daß z. B. Benzyl-methyl-amin,  $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , zu Methylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Äthylpropylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , zu Propylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , usw. abgebaut werden kann.

Dieses Resultat ist erstens deshalb interessant, weil sich der Chlorphosphor-Abbau bei relativ hohen Temperaturen (140—150°) abspielt, während der Bromcyan-Abbau bei ganz tiefer Temperatur (um 0° herum) durchgeführt werden kann, die Haftfestigkeit eines Kohlenwasserstoff-Restes am Stickstoff demnach etwas Abso-lutes, von der Temperatur Unabhängiges darstellt. Zweitens aber ist dieses Resultat bemerkenswert, wenn man es mit den in letzter Zeit in bezug auf die Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoff-Resten am Kohlenstoff ermittelten Gesetzmäßigkeiten vergleicht. Wie die Versuche von Meerwein<sup>1)</sup> und Nybergh<sup>2)</sup> über die Pina-kolin-Umlagerung und von Skraup und seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> über Halochromie von Carbinolen und über Ringsprengung von Benzoxazol-Derivaten zeigen, liegen hier die Verhältnisse kompli-zierter und sind weniger durchsichtig; aber es scheint merkwür-digerweise, als wäre die (wellenförmig gezeichnete) Bindung des Äthylrestes an Kohlenstoff  $\text{>C} \sim \text{C}_2\text{H}_5$  eine weniger feste als die analoge Bindung des Methyls  $\text{>C} \sim \text{CH}_3$ . Wir möchten heute nur ganz kurz auf diese Diskrepanz hinweisen und werden sie dem-nächst im Zusammenhang mit einigen anderen auf diesem Gebiet vorliegenden, sehr auffälligen Unstimmigkeiten etwas genauer be-sprechen.

<sup>1)</sup> A. 396, 200 [1913]; 419, 121 [1919].

<sup>2)</sup> B. 55, 1960 [1922].

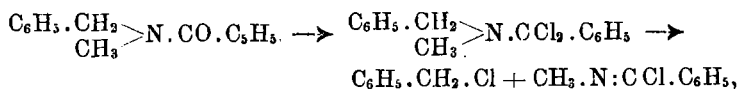
<sup>3)</sup> A. 419, 1 [1919]; B. 55, 1073, 1080 [1922].

### Beschreibung der Versuche.

Methyl-benzyl-benzamid und Phosphorpentachlorid.

Das Benzoylderivat des Methyl-benzyl-amins, das bis jetzt in der Literatur<sup>1)</sup> als dickes Öl beschrieben worden ist, ist verhältnismäßig leicht zum Krystallisieren zu bringen. Nach dem Überdestillieren im Vakuum (Sdp.<sub>10</sub> 212—214°) braucht man bloß in einer Probe durch Reiben ein Kryställchen zu erzeugen, um damit die ganze Masse plötzlich zum Erstarren zu bringen. Sie schmilzt nach Abpressen auf Ton bei 44°.

Vermischt man die Benzoylverbindung mit genau einem Molekül Phosphorpentachlorid und erwärmt unter Ausschluß der Feuchtigkeit der Luft, so schmilzt die Masse bei 100° zusammen und bei 110° macht sich eine Reaktion bemerkbar. Wie mehrere Versuche zeigten, genügt es, um die Spaltung:



durchzuführen, 1 Stde. mit der Temperatur bei 110° zu bleiben. Man setzt Eiswasser zu, leitet Wasserdampf durch, wobei reines Benzylchlorid übergeht, macht den Rückstand alkalisch, äthert aus und fraktioniert, wobei sich alles beim Siedepunkt des Methyl-benzamids (164—165° bei 15 mm) verflüchtigt, und in der Vorlage fast restlos erstarrt. Die Krystallmasse zeigt den richtigen Schmp. 80° und wird bei 4-stündigem Erhitzen im Rohr mit konz. Salzsäure auf 120° zu Methylamin verseift. Dieses wurde in der üblichen Weise abgetrieben und als Chlorhydrat (Schmp. 225°) identifiziert.

0.1214 g Sbst.: 0.2583 g AgCl.

$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 52.51. Gef. Cl 52.63.

Methyl-äthyl-benzamid und Phosphorpentachlorid.

Methyl-äthyl-amin wurde nach Hinsberg<sup>2)</sup> aus Methylbenzolsulfamid durch Äthylierung<sup>3)</sup> und Verseifen gewonnen und in der üblichen Weise benzoiliert. Die unter 27 mm fast ausschließlich zwischen 163 und 165° siedende<sup>4)</sup> dickölige, nicht zum Kry-

<sup>1)</sup> Lander, Proc. Chem. Soc. 19, 45 [1903].

<sup>2)</sup> A. 236, 178 [1891].

<sup>3)</sup> Der Sdp. des Methyl-äthyl-benzolsulfamids liegt unter 10 mm bei 195—196°.

<sup>4)</sup> Titherley, Soc. 79, 407 [1901], gibt unter gew. Druck 280° an.

stallisieren zu bringende Benzoylverbindung erwies sich als rein.

0.2349 g Subst.: 18.9 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{10}H_{15}ON$ . Ber. N 8.60. Gef. N 8.96.

Die Auflösung des Chlorphosphors findet hier erst bei 110° statt. Wir versuchten zuerst, um durch Anwendung zu hoher Temperatur nicht die beiden Alkylreste bei der Spaltung in Mitleiden-schaft zu ziehen, die Umsetzung wie beim Methyl-benzyl-benz-amid 10° höher, d. h. bei 120° durchzuführen, überzeugten uns aber, daß, wenn hier auch zum Zeichen dieser vollständigen Spaltung in kleiner Menge Benzonitril entsteht, ein weiterer kleiner Teil des Amids (oder genauer Amidchlorids) unangegriffen bleibt und das Hauptreaktionsprodukt daher nicht in völlig reiner Form gefaßt werden kann. Auch bei 130° ist das Resultat nicht voll-kommen befriedigend und erst bei einstündigem Erwärmen auf 140° kann man das Ziel erreichen. Nach dem Zersetzen mit Eis-wasser wird die kleine Menge Benzonitril mit Dampf abgeblasen, der Rückstand alkalisch gemacht, ausgeäthert und fraktioniert. Er geht unter 17 mm in 60% Ausbeute bei 172—175° über, er-starrt momentan in Berührung mit einem Kryställchen von Äthyl-benzamid und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 68°.

0.2156 g Subst.: 0.5718 g  $CO_2$ , 0.1405 g  $H_2O$ .

$C_9H_{11}ON$ . Ber. C 72.44, H 7.44.

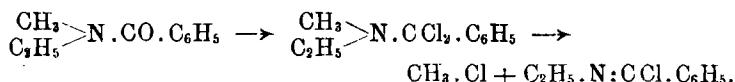
Gef. » 72.35, » 7.31.

Zur Kontrolle wurde auch hier das Amid verseift und das entstandene Äthylamin als Chlorhydrat (Schmp. 102—103°) charakterisiert.

0.2072 g Subst.: 0.3634 g AgCl.

$C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ . Ber. Cl 43.49. Gef. Cl 43.39.

Die Reaktion verläuft also eindeutig im Sinne der Gleichung:



Äthyl-propyl-benzamid und Phosphorpentachlorid.

Das Äthyl-propyl-amin vom Sdp. 79°<sup>1)</sup> wurde wie das Methyl-äthyl-amin nach der Hinsbergschen Benzolsulfo-Methode<sup>2)</sup> gewonnen. Seine, wie es scheint, noch unbekannte Benzoylver-bindung ist flüssig und siedet unter 12 mm bei 158—160°.

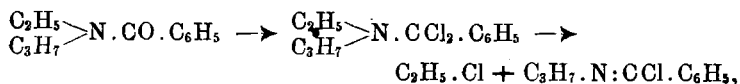
<sup>1)</sup> vergl. Comanducci und Arena, C. 1907, II 1396.

<sup>2)</sup> vergl. Mulder, R. 25, 104 [1906].

0.1840 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 755 ccm).

$C_{12}H_{17}ON$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.52.

Auch hier war es weder bei 120°, noch bei 130° möglich, das reine monoalkylierte Amid zu fassen und wir mußten bis 140° heraufgehen. Das wie vorhin aufgearbeitete Reaktionsprodukt destilliert in fast 70% Ausbeute unter 16 mm bei 178—180° als dickes, nach einigem Stehen krystallisierendes Öl. Der Schmp. lag nach dem Abpressen auf Ton bei 72°, nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 79°, erniedrigte sich beim Vermischen mit Äthylbenzamid auf 45° und stieg beim Vermischen mit Propylbenzamid (Schmp. 83°) auf 81°. Daß im Sinne der Gleichung:



tatsächlich ausschließlich Äthylchlorid abgespalten worden war, konnten wir durch die Analyse der Benzoylverbindung:

0.1426 g Sbst.: 0.3836 g  $CO_2$ , 0.1040 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{13}ON$ . Ber. C 73.58, H 8.03,

Gef. » 73.40, » 8.16,

und weiterhin durch ihre Verseifung zum reinen Propylamin erweisen. Das Chlorhydrat zeigte den richtigen Schmp. 157° und ergab bei der Analyse:

0.1234 g Sbst.: 0.1842 g AgCl.

$C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$ . Ber. Cl 37.10. Gef. Cl 36.92.

#### Propyl-*n*-butyl-benzamid und Phosphorpentachlorid.

Zur Darstellung des noch unbekannten Propyl-*n*-butylamins wurde Propylamin benzolsulfoniert und die bereits bekannte Benzolsulfoverbindung in der üblichen Weise mit *n*-Butylbromid behandelt. Die Benzolsulfoverbindung  $C_3H_7N(C_4H_9) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  stellt ein farbloses, unter 12 mm bei 202—204° siedendes Öl dar. Ausbeute 45%.

0.1446 g Sbst.: 7.2 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{18}H_{21}O_2NS$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.70.

Das daraus durch Verseifung mit konz. Salzsäure bei 160° gewonnene und in der üblichen Weise isolierte Propyl-*n*-butylamin siedet bei 134—135° und ist in Wasser wenig löslich.

0.1344 g Sbst.: 0.3582 g  $CO_2$ , 0.1775 g  $H_2O$ .

$C_7H_{17}N$ . Ber. C 72.96, H 14.88.

Gef. » 72.72, » 14.78.

Das Chlorhydrat ist ein wenig hygroskopisch und schmilzt bei 255°.

0.1240 g Sbst.: 0.2522 g CO<sub>2</sub>, 0.1346 g H<sub>2</sub>O. — 0.1043 g Sbst.: 0.0995 g AgCl.  
 C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. C 55.48, H 11.96, Cl 23.38.  
 Gef. » 55.49, » 12.14, » 23.36.

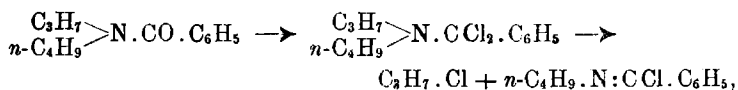
Die Benzoylverbindung endlich ist ölig und siedet unter 12 mm bei 175—178°.

0.1474 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 750 mm).  
 C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. N 6.39. Gef. N 6.49.

Bei der Umsetzung mit Chlorphosphor zeigte sich, daß hier selbst die Temperatur von 140° noch nicht ausreicht, um die Entalkylierung völlig durchzuführen. Erst bei 150° und einstündigem Erhitzen kann man vermeiden, daß etwas von der Dialkylbenzoylverbindung zurückbleibt. Die in der üblichen Weise aufgearbeitete Reaktionsmasse liefert ein unter 12 mm bei 182—184° siedendes Produkt, das nach einiger Zeit ganz erstarrt, nach dem Aufstreichen auf Ton bei 65—66°, nach weiterem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol übereinstimmend mit *n*-Butyl-benzamid bei 68—70° schmilzt und die erwartete Zusammensetzung besitzt.

0.2170 g Sbst.: 0.5928 g CO<sub>2</sub>, 0.1645 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 74.53, H 8.53.  
 Gef. » 74.53, » 8.48.

Auch hier also wird im Sinne der Gleichung:



der kleinere Alkylrest abgelöst, und es ist kaum zu zweifeln, daß auch bei weiterem Heraufsteigen in der Reihe der homologen Alkylreste dasselbe einfache Gesetz für den Ablauf der Chlorphosphor-Reaktion sich als maßgebend erweisen wird.