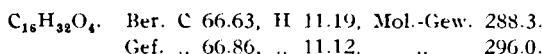


Ausbeute beträgt etwa 40%. Das Oxydationsprodukt ist eine Säure und ergibt mit 9,10-Dioxy-palmitinsäure keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. (Schmp. 89—90°.)

Hexadecensäure unbekannter Struktur und ihre Oxydation.

Aus der petrolätherischen Mutterlauge der Hexadecen-(9)-säure-(1) konnte noch ein nichterstarrendes Öl isoliert werden, das gleichfalls sauren Charakter besaß. Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung führte zu einer Dioxysäure (Schmp. 125°).

5.144 mg Sbst.: 12.605 mg CO₂, 5.110 mg H₂O. → 14.8 mg Sbst.: 25 ccm *n*₅₀-Kalilauge.



126. Ernst Stoelzel: Spaltung von Aminen mit Alkalimetall.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. März 1941.)

Arbeiten von Ziegler¹⁾ und Mitarbeitern hatten gezeigt, daß Kalium gewisse Äther und Thioäther aufzuspalten vermag. Daß sich Amine gegen Kalium völlig analog verhalten, soll in dieser Arbeit gezeigt werden. Kalium spaltet gewisse Amine in eine alkaliorganische Verbindung und in ein substituiertes Kaliumamid:



Die Spaltversuche wurden nach einer Methodik ausgeführt, die Schlenk beim Studium der Additionsprodukte von Alkalimetall an ungesättigten Verbindungen entwickelt hatte und die auch Ziegler bei seinen Ätherspaltungen angewandt hat. Die Amine wurden mit absolutem Äther und Kaliumpulver bzw. flüssiger Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff eingeschmolzen und dann tage- bis wochenlang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nachgewiesen wurden die entstandenen alkaliorganischen Verbindungen durch Überführung mittels CO₂ in die entsprechenden Carbonsäuren, die dann durch Mischprobe identifiziert wurden.

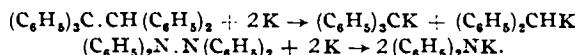
Die Ergebnisse der Einwirkung von Kalium auf Amine sind in der folgenden Tafel zusammengefaßt.

| Gespaltene Amine | Nachgewiesene Spaltprodukte |
|--|--|
| (C ₆ H ₅) ₃ C.N(C ₆ H ₅) ₂ | (C ₆ H ₅) ₃ CK als (C ₆ H ₅) ₃ C.CO ₂ H |
| C ₆ H ₅ .CH ₂ .N(C ₆ H ₅) ₂ | (C ₆ H ₅) ₂ NK als (C ₆ H ₅) ₂ N.CO ₂ K bzw. (C ₆ H ₅) ₂ NH |
| (C ₆ H ₅) ₃ C.N(CH ₃) ₂ | (C ₆ H ₅) ₃ CK als (C ₆ H ₅) ₃ C.CO ₂ H |
| (C ₆ H ₅) ₂ CH.N(CH ₃) ₂ | (C ₆ H ₅) ₂ CHK als (C ₆ H ₅) ₂ CH.CO ₂ H |
| (C ₆ H ₅) ₃ C.NH ₂ | (C ₆ H ₅) ₃ CK als (C ₆ H ₅) ₃ C.CO ₂ H |
| (C ₆ H ₅) ₂ CH.NH ₂ | (C ₆ H ₅) ₂ CHK als (C ₆ H ₅) ₂ CH.CO ₂ H |

Bei der ersten Verbindung, dem Triphenylmethyl-diphenylamin, war von vornherein eine Spaltung sehr wahrscheinlich, denn diese Verbindung disso-

¹⁾ Ziegler u. Thielmann, B. **56**, 1740 [1923]; Ziegler u. Schnell, A. **437**, 227 [1924]. Vergl. auch die Arbeiten von Schorlein, B. **56**, 176 [1923], **57**, 1627 [1924].

ziert, wie Wieland²⁾ nachgewiesen hat, beim Erwärmen in die beiden Radikale Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff. Von Verbindungen aber, die in der Wärme in Radikale dissoziieren, hatten schon Schlenk und Marcus³⁾ am Pentaphenyläthan und am Tetraphenylhydrazin gezeigt, daß sie nach den beiden folgenden Gleichungen Alkalimetall „addieren“:



Ebenso lag bei der weiteren Verbindung, dem Benzyl-diphenylamin, schon eine Analogie vor in der Aufspaltung des entsprechenden Äthans, des unsymmetrischen Tetraphenyläthans, mit Kalium⁴⁾, wobei Triphenylmethylkalium und Benzylkalium entstand. Benzylkalium ist in Äther nicht beständig, es konnte aus diesem Grunde auch bei der Spaltung des Benzyl-diphenylamins nicht nachgewiesen werden, doch wurde das andere Spaltstück, Diphenylamin, isoliert.

Die Spaltungen der dimethylierten Amine schließen sich unmittelbar an die Ergebnisse der Ätherspaltungen an. Die Methyläther des Triphenylcarbinols und des Benzhydrols gehörten zu den ersten Äthern, die Ziegler gespalten hatte.

Überraschend war dagegen, daß Kalium auch aus primären Aminen, wie Triphenylmethylamin oder Benzhydrylamin, Triphenylmethylkalium bzw. Benzhydrylkalium herauszuspalten vermag. Aber auch das ist keine Eigentümlichkeit der Amine, sondern bei den Sauerstoffanaloga, den Carbinolen, fand ich die gleiche Reaktion. Kalium führt Triphenylcarbinol oder Benzhydrol zunächst in das Alkoholat über, das dann weiter unter Bildung einer metallorganischen Verbindung gespalten wird.

Die „Spaltungstendenz“ hat sich bei den Aminen nach den bisherigen Versuchen als geringer erwiesen als bei den entsprechenden Äthern. Während Benzhydrylmethyläther durch Kaliumpulver fast quantitativ gespalten wird, wird das Benzhydryl-dimethylamin bei den gleichen Versuchsbedingungen nur zu etwa 20% gespalten. Bei Anwendung von Natrium ist der Unterschied noch auffallender. Benzhydrylmethyläther gibt mit Natriumpulver in ungefähr 60-proz. Ausbeute Benzhydrylnatrium. Benzhydryl-dimethylamin wird dagegen durch Natriumpulver überhaupt nicht angegriffen.

Den bisher gespaltenen Äthern, Aminen und Äthanen ist gemeinsam, daß das Kohlenstoffatom, dessen eine Bindung gesprengt wird, durch eine oder mehrere Phenylgruppen „belastet“ ist. Ziegler hat in dem Alkalimetall geradezu ein Reagens auf geschwächte Bindungen gesehen. Später hat dann jedoch Sowa⁵⁾ gezeigt, daß Natrium in flüssigem Ammoniak Äther von einem ganz anderen Typus, nämlich Diphenyläther, quantitativ und momentan aufspaltet:



wobei sich das entstandene Phenylnatrium dann weiter mit dem NH₃ umsetzt unter Bildung von Benzol und Natriumamid.

²⁾ A. 381, 214 [1911].

³⁾ B. 47, 1664 [1914].

⁴⁾ F. Marcus, Beiträge zur Kenntnis der Triarylmethyle. Dissertat. Jena 1914, S. 34.

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 59, 603, 1488 [1937], 60, 94 [1938].

Das entsprechende Amin, das Triphenylamin, wird von Natrium in flüssigem Ammoniak nicht angegriffen. Es ließ sich quantitativ zurückgewinnen, selbst nach 24-stdg. Reaktionsdauer. Auch in Äther findet keine Reaktion statt; aus einem Ansatz konnte nach $1\frac{1}{2}$ Jahren sämtliches Triphenylamin unverändert zurückgewonnen werden.

Beschreibung der Versuche.

Ausführung der Aminspaltungen: Unter Stickstoff wurden in einer Schlenk-Röhre zu den Aminen reinster, völlig trockner Äther und feines Kaliumpulver bzw. flüssige Kalium-Natrium-Legierung gegeben. Die Röhre wurde dann unter Stickstoff zugeschmolzen und auf einer Maschine tage- bis wochenlang geschüttelt.

Das Kaliumpulver wurde durch kurzes, kräftiges Schütteln von in siedendem Xylo geschmolzenem Kalium hergestellt. Um während der Spaltung ein Zusammenballen der feinen Kaliumkügelchen zu verhindern und um die Oberfläche des Kaliums beständig blank zu scheuern, wurde die gleiche bis doppelte Menge getrockneten Dennstedt-Quarzes zugegeben.

Die flüssige Kalium-Natrium-Legierung wurde dargestellt durch Aneinanderreiben von frisch abgeputzten Kalium- und Natriumstücken unter Xylo. Das Xylo wurde durch mehrfaches Auswaschen mit absol. Äther entfernt und die Legierung wie Quecksilber durch ein durchbohrtes Papierfilter in die schon mit etwas Äther gefüllte Stickstoffröhre hineinfiltriert. Dadurch erhielt man große Tropfen Legierung mit blanker Oberfläche.

Aufarbeitung der Spaltung: Durch das enge Ansatzrohr der Stickstoffröhre wurde luftfreies, trocknes Kohlendioxid eingeleitet. Unter lebhafter Gasaufnahme verschwand die rote, pulvrige, alkaliorganische Verbindung und das gebildete Natriumsalz fiel als weißer, voluminöser Niederschlag aus. Um das überschüssige Alkalimetall zu vernichten, wurde unter Kohlendioxid absol. Äthylalkohol zugegeben. Dann wurde Wasser und etwas Natronlauge zugesetzt, die währ. und äther. Phase im Scheidetrichter getrennt, der währ. Teil angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Der so erhaltene Ätherauszug der Rohsäuren wurde mit wenig verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der währ., alkalischen Salzlösung wurden dann die Säuren (Rohprodukt) durch Zusatz von verd. Schwefelsäure ausgefällt.

Triphenylmethyl-diphenylamin.

1.9 g Triphenylmethyl-diphenylamin und 1 g Kaliumpulver ergaben nach 10-tägigem Schütteln 0.9 g Säure vom Schmp. 260—262°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 267°, der Mischschmelzpunkt mit Triphenylessigsäure lag ebenfalls bei 267°.

Benzyl-diphenylamin.

5 g Benzyl-diphenylamin und 4 g flüssige Kalium-Natrium-Legierung wurden 4 Wochen in absol. Äther geschüttelt. Bereits nach 12 Stdn. hatte sich der Äther gelbrot gefärbt, und an den Wänden hatte sich ein ebenso gefärbter Beschlag abgeschieden. Nach 4 Wochen hatte sich eine schwärzlich-violette, feine Suspension gebildet, der Äther selbst war farblos. Kohlendioxid wurde lebhaft aufgenommen. Das überschüssige Alkalimetall wurde vernichtet und Wasser und verd. Natronlauge zugesetzt. Der stark alkalische,

wäbr. Teil wurde mit Salzsäure angesäuert und 2-mal ausgeäthert. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, das im Eisschrank nach 3 Tagen z. Tl. erstarrte. Die Krystalle schmolzen bei 50—52° und gaben mit konz. Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure eine tiefblaue Färbung. Durch Umkristallisieren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 55°, bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit Diphenylamin.

Triphenylmethyl-dimethylamin.

2.2 g Triphenylmethyl-dimethylamin und 0.9 g Kaliumpulver ergaben nach 24-stdg. Schütteln 0.8 g einer Säure vom Schmp. 266°, der Mischschmelzpunkt mit Triphenylessigsäure zeigte keine Erniedrigung.

Benzhydryl-dimethylamin.

Darstellung: 20 g Diphenylbrommethan wurden in 30 ccm trocknem Benzol gelöst. Beim Zugeben von 35 ccm einer 33-proz. Lösung von Dimethylamin in absolut. Alkohol erwärmt sich die Mischung, und beim Abkühlen schieden sich Krystalle ab. Darauf wurden zum Reaktionsgemisch 150—200 ccm absolut. Alkohol und 150 g festes, 5-proz. Natriumamalgam gegeben und das Ganze am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach etwa 13 Stdn. hörte die Gasentwicklung auf. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser verdünnt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, und die nicht-basischen Reaktionsprodukte wurden durch 2-maliges Ausäthern entfernt. Der wäbr. Teil wurde dann mit konz. Kalilauge stark alkalisch gemacht und 2-mal mit Äther ausgezogen. Dieser Ätherauszug wurde mit festem KOH getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb eine farblose Flüssigkeit, die bald erstarrte. Das Rohprodukt (15.3 g = 90% d. Th.) schmolz bei 72° und war bereits vollkommen rein. Zur Analyse wurde aus wenig absolut. Alkohol umkristallisiert.

3.087 mg Sbst.: 0.176 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{15}H_{11}N$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.6.

1) 5 g Benzhydryl-dimethylamin und 2.7 g Kaliumpulver ergaben nach 13-tägigem Schütteln 1.1 g Rohsäure, die ebenso wie die Mischprobe mit Triphenylessigsäure bei 147° schmolz.

2) 4 g Benzhydryl-dimethylamin und 2.1 g Natriumpulver in absolut. Äther wurden 8 Tage geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Natriums und Abdampfen des Äthers hinterblieben 3.9 g farblose Krystalle vom Schmp. 71—72°; ihr Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial lag bei 71.5—72°.

Triphenylmethyl-amin.

5 g Amin, 2.5 g Kaliumpulver, Äther und Quarz wurden 1 Woche geschüttelt. Bei der Aufarbeitung wurden 3.1 g Rohsäure vom Schmp. 264° erhalten, die nach einmaligem Umkristallisieren, ebenso wie das Gemisch mit Triphenylessigsäure, bei 268° schmolz.

Benzhydrylamin.

4 g Benzhydrylamin, 4 g Kaliumpulver, Äther und Quarz wurden 2 Monate geschüttelt. Die Aufarbeitung lieferte 1.8 g einer Säure vom Schmp. 147°, der Mischschmp. mit Triphenylessigsäure lag ebenfalls bei 147°.

Triphenylcarbinol.

1) 5 g Triphenylcarbinol, 2.3 g Kaliumpulver, Quarz und absolut. Äther wurden in einer Schlenk-Röhre nach Aufhören der Gasentwicklung eingeschmolzen und $\frac{1}{4}$ Jahr auf der Maschine geschüttelt. Im Verlaufe dieser

Zeit hatte sich der Niederschlag rot gefärbt. 108 mg der Rohsäure vom Schmp. 258—259° schmolzen nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 265.5°, ebenso wie ein Gemisch mit Triphenylessigsäure.

2) Ein Ansatz aus 4 g Triphenylcarbinol und 2—3 g flüssiger Kalium-Natrium-Legierung ergab nach 16-tägigem Schütteln 790 mg Rohsäure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 266° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit Triphenylessigsäure lag bei 265.5°.

Diphenylcarbinol.

In einer Stickstoffröhre wurden 4 g Benzhydrol, 3 g flüssige Kalium-Natrium-Legierung, Quarz und absolut. Äther zusammengegeben. Nachdem sich kein Wasserstoff mehr entwickelte, wurde die Röhre unter Stickstoff abgeschmolzen und 2 Monate auf der Maschine geschüttelt. Die Aufarbeitung lieferte 1.05 g einer Säure von zäh-schmieriger Beschaffenheit. Das Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol ergab Krystalle, die bei 146° schmolzen und deren Gemisch mit Diphenylessigsäure bei 146.5° schmolz.

Benzhydryl-methyläther.

1) 5 g Benzhydryl-methyläther, 3.5 g Kaliumpulver, Quarz und absolut. Äther ergaben nach 12-tägigem Schütteln bei der Aufarbeitung nach dem Einleiten von CO₂ 4.8 g einer Säure vom Schmp. 145°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol lagen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Diphenylessigsäure bei 146°.

2) Ein Ansatz aus 2.8 g Benzhydryl-methyläther, 2.5 g Natriumpulver, absolut. Äther und Quarz lieferte nach 10-tägigem Schütteln bei der obigen Aufarbeitung 1.7 g einer Säure vom Schmp. 147°; die Mischprobe mit Diphenylessigsäure schmolz ebenfalls bei 147°.

Triphenylamin.

1) Ammoniak aus einer Bombe wurde mit 50-proz. Kalilauge gewaschen, mit Natronkalk getrocknet und in eine Stickstoffröhre geleitet, die in einem Kältebad von etwa —75° (Aceton-Kohlendioxyd) stand. Das nicht verflüssigte Ammoniak konnte durch das enge Ansatzrohr entweichen. Die Verflüssigung erfolgte fast quantitativ; nach 3 Stdn. hatten sich etwa 63 ccm Ammoniak verflüssigt. Zum flüssigen Ammoniak wurden 3 g Triphenylamin gegeben, dazu noch 0.3 g Natrium, das sich sofort mit tiefblauer Farbe löste. Nach etwa 7 Stdn. wurden weitere 0.3 g Natrium zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stdn. auf —75° gehalten und öfters durchgeschüttelt. Zur Zerstörung des Natriums wurden dann mehrere Spatelspitzen Ammonchlorid zugegeben, dabei trat völlige Entfärbung des Reaktionsgemisches ein. Im Verlaufe von etwa 4 Stdn. wurde das Ammoniak fast völlig abgedampft, dann wurden tropfenweise 10 ccm absolut. Alkohol, 10 ccm Wasser und schließlich in größeren Portionen weitere 200 ccm Wasser zugegeben. Die erhaltene wäßr. Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 2-mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Calciumchlorid getrocknet; beim Abdampfen des Äthers hinterblieben 3.0 g weiße Krystalle vom Schmp. 125.5°. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmolz ebenfalls bei 125.5°.

2) 1 g Triphenylamin, 5 g Natriumpulver, Messingspäne und absolut. Äther wurden unter Stickstoff eingeschmolzen. Nach 1½ Jahren — der Ansatz war zum größten Teil während dieser Zeit auf einer Maschine geschüttelt worden — wurde vom Natrium und den Messingspänen abfiltriert. Beim Abdampfen der äther. Lösung hinterblieben 0.98 g schneeweisse Krystalle vom Schmp. 126.5°, der Mischschmp. mit Triphenylamin lag gleichfalls bei 126.5°.