

schließlich bei 31.6° durchgeführt. Natriumsalzlösung: 50 ccm Wasser = 15.66 ccm 0.5-n., extrahiert 31.66 (5¾ Std.) + 0.03 (1¾ Std.), Summa: 31.69 ccm 0.5-n. 200 ccm Äther (Äther verjagt bei Wasserbad Temperatur unter 50° bis auf kleinen Rest) = 0.33 ccm 0.5-n. Kaliumsalzlösung: 50 ccm Wasser = 15.32 ccm 0.5-n., extrahiert 30.82 (5 Std.) + 0.04 (1¾ Std.), Summa: 30.86 ccm 0.5-n. 200 ccm Äther = 0.31 ccm 0.5-n.

Da für die undissoziierte Oxalsäure bei 15° seinerzeit 8.49, bei 27° 8.17 als Verteilungskoeffizient gefunden wurde, habe ich unter Extrapolation 8.05 in Rechnung gesetzt. Der Alkaligehalt berechnet sich aus der Differenz zwischen der gesamten, in Wasser gefundenen Säure und der unmittelbar titrierten.

	c _d	f	a	[Alkali]	d	m	$\frac{m^2}{f \cdot d}$
Natriumsalz	0.00041	0.0033	0.1535	0.1603	0.0051	0.1501	1339
Kaliumsalz	0.00039	0.0031	0.1543	0.1554	0.0042	0.1470	1660

Nach den Versuchen mit Bernsteinsäure darf man wohl sagen, daß hier ein Wechsel im Alkali das Verhältnis zwischen freier Säure, Primär- und Sekundärsalz nicht ändert. Wird nur der Titer der ätherischen Lösung zugrunde gelegt, so ergeben die Versuche mit Oxalsäure das gleiche Resultat; sie zeigen aber auch, daß ein hoher Quotient $k_1 : k_2$ durch geringe, innerhalb der Versuchsfehler fallende Abweichungen stark verändert werden kann.

Bremen, Chemisches Staatslaboratorium.

184. Jakob Meisenheimer: Über eine eigenartige Umlagerung des Methyl-allyl-anilin-N-oxys.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 5. August 1919.)

Methyl-allyl-anilin läßt sich mit Wasserstoffsperoxyd nur sehr schwierig und unvollständig zu Methyl-allyl-anilin-N-oxyd oxydieren, das Amin wird auch bei sehr langem Verrühren mit wäßrigen Wasserstoffsperoxyd-Lösungen kaum angegriffen. Führt man den Versuch mit neutralisierter Caroscher Säure aus¹⁾, so verschwindet allerdings das Amin rasch, und die Lösung bleibt auch nach dem Übersättigen mit Natronlauge klar; es ist also alles Amin wirklich verbraucht und wahrscheinlich auch in das gewünschte Oxyd umgewandelt. Versucht man dann dieses in Wasser leicht lösliche Oxyd

¹⁾ J. Meisenheimer und M. Hoffheinz, A. 385, 128 [1911].

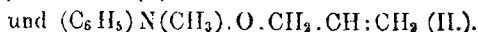
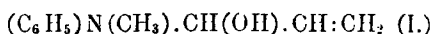
durch Aussalzen und anhaltendes Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln zu extrahieren, so geht zwar allmählich etwas in Lösung, aber die gewonnene Substanz hat durchaus nicht die Eigenschaften eines Amin-*N*-oxyds: sie ist jetzt in Wasser unlöslich und ebenso in verdünnten Säuren, andererseits mit Wasserdämpfen flüchtig und unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Die gleiche Substanz erhält man einfacher und rascher, wenn man nach beendeter Oxydation die mit Natronlauge versetzte Lösung erwärmt; die vorher klare Flüssigkeit trübt sich stark, das abgeschiedene Öl läßt sich mit Dampf übertreiben und ist mit dem auf oben beschriebenen Wege erhaltenen identisch. Die Analyse ergibt die Formel $C_{10}H_{13}NO$, die Zusammensetzung ist also die des erwarteten Amin-oxyds.

Es war demnach zu vermuten, daß das Methyl-allyl-anilin tatsächlich durch die Carosche Säure zunächst in Methyl-allyl-anilin-*N*-oxyd übergeführt wird, daß dies Oxyd aber durch Natronlauge in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen in einen isomeren Körper umgelagert wird. Diese Annahme ließ sich leicht beweisen, als an Stelle von Caroscher Säure Benzopersäure zur Oxydation verwendet wurde. Gibt man Methyl-allyl-anilin und Benzopersäure in benzolischer Lösung zusammen, so vollendet sich die Oxydation in wenigen Minuten, und auf Zusatz von Pikrinsäure scheidet sich nachher das Methyl-allyl-phenyl-hydroxyl-ammonium-pikrat, $(C_6H_5)(CH_2)(C_3H_5)(OH)N.O.C_6H_2(NO_2)_3$, in guter Ausbeute wohlkrystallisiert aus. Das Pikrat verhält sich durchaus normal; mit Salzsäure liefert es das sehr leicht lösliche Chlorhydrat, aus welchem man durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge das Amin-*N*-oxyd als in Wasser leicht lösliche, recht zersetzliche Substanz gewinnt. Durch längeres Stehenlassen oder kurzes Erwärmen mit Natronlauge wird das Oxyd in die bei der Oxydation mit Caroscher Säure und nachfolgender Behandlung mit Natronlauge erhaltene Verbindung umgewandelt.

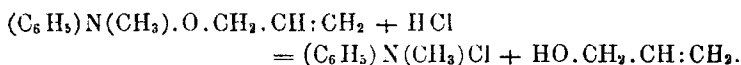
Die Konstitution der neuen Substanz ergibt sich aus ihren allgemeinen Eigenschaften und dem Verhalten bei der Reduktion. Bei der Reduktion mit Wasserstoff nach A. Skita nimmt sie glatt 2 Atome Wasserstoff auf; Zinkstaub und Eisessig spalten in Monomethyl-anilin und Allylalkohol. Daraus geht hervor, daß einerseits der Methyl-anilin-Komplex, andererseits die Allylgruppe noch unverändert in der neuen Verbindung erhalten ist. Da die Substanz ferner mit Wasserdämpfen flüchtig und im Vakuum unzersetzt destillierbar ist, kann der Stickstoff nicht in fünfwertiger Form vorliegen. Hiermit ist festgelegt, daß der Sauerstoff nicht doppelt an Stickstoff gebunden sein kann, sondern jedenfalls mit einer Valenz am Kohlenstoff haften muß. So ergibt sich folgendes Atomskelett:



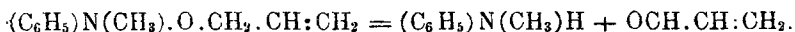
Fraglich ist noch die Stellung zweier Wasserstoffatome und die Bindung der zweiten Valenz des Sauerstoffatoms. Dafür bleiben zwei Möglichkeiten:



Nach Formulierung I. läge ein Aldehyd-ammoniak, nämlich Acrolein-Monomethyl-anilin, nach II. ein substituiertes Phenylhydroxylamin, das *N*-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenylhydroxylamin, vor. Die nachfolgenden Reaktionen lassen Formel I so gut wie ausgeschlossen erscheinen: Die Substanz löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure auf und fällt beim sofortigen Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Läßt man längere Zeit stehen oder erwärmt etwas, so tritt unter starker Temperatursteigerung vollkommene Zersetzung ein, nachher bleibt die Lösung auch auf Zusatz von Wasser klar. Als Reaktionsprodukte lassen sich drei mit Wasserdampf flüchtige Basen isolieren, nämlich neben Monomethyl-anilin das *p*- und wahrscheinlich auch *o*-Chlor-monomethyl-anilin. Ferner ist durch Geruch und Umwandlung in acrylsaures Blei Acrolein nachzuweisen. Mit Formel I ist die Bildung von Chlor-methyl-anilin kaum, mit Formel II dagegen sehr gut vereinbar: das Methyl-allyl-phenylhydroxylamin wird durch Salzsäure im Sinne folgender Gleichung gespalten:



Das zunächst entstandene Methyl-phenyl-chlor-amin läßt sein Chlor dann in bekannter Weise in den Kern einwandern. Die gleichzeitige Bildung von Methyl-anilin und Acrolein erklärt sich durch hydrolytische Spaltung in anderem Sinne:

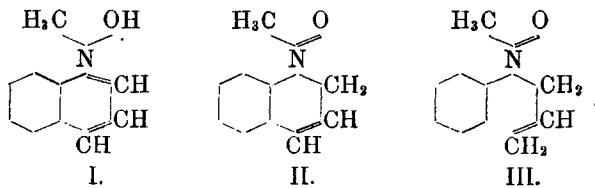


Die Hydrolyse mit Schwefelsäure sollte in entsprechender Weise Methylamino-phenol liefern, doch ist diese Spaltung bisher nur für das Reduktionsprodukt durchgeführt worden: *N*-Methyl-*O*-propyl-*N*-phenylhydroxylamin zerfällt beim Kochen mit 30-proz. Schwefelsäure zum Teil in *p*-Methylamino-phenol und Allylalkohol, anderenteils in Methyl-anilin und Propionaldehyd.

Da ursprünglich die Formel I wahrscheinlicher erschien, wurde wiederholt versucht, das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe nachzuweisen, indessen sind alle derartigen Anläufe gescheitert. Auch dieser Mißerfolg spricht zugunsten der Auffassung als *N*-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenylhydroxylamin.

Entsprechende Abkömmlinge des *N*-Phenyl-hydroxylamins, deren Verhalten hier zum Vergleich herangezogen werden könnte, sind meines Wissens nicht bekannt¹⁾. Von dreifach alkylierten wahren Hydroxylamin-Derivaten ist von R. Behrend und K. Leuchs²⁾ das Tribenzyl-hydroxylamin beschrieben worden. Es ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zerlegt werden, natürlich aber stärker basisch als das hier erhaltene phenyl-substituierte Hydroxylamin; durch Salzsäure³⁾ wird es beim Erhitzen in β,β -Dibenzyl-hydroxylamin und Benzylchlorid gespalten, daneben entsteht aber auch Benzaldehyd.

Schwierig ist es, sich von dem Mechanismus der hier gefundenen eigenartigen Umlagerung eines Amino-*N*-oxyds in ein Alkoxylamin ein Bild zu machen. Fest steht, daß die andern bekannten Amin-oxyde sich nicht in ähnlicher Weise umlagern lassen, die Allylgruppe nimmt also eine Sonderstellung ein. Eine außergewöhnliche Beweglichkeit des Allyls ist z. B. beim Allylrhodanid⁴⁾ schon lange bekannt; sie ist neuerdings von L. Claisen⁵⁾ bei *O*-Allyläthern ausführlich studiert worden. Für die leichte Wanderungsfähigkeit ist ohne Zweifel die in 2.3-Stellung befindliche Doppelbindung der Allylgruppe verantwortlich zu machen, welche eine Auflockerung der Bindung am Kohlenstoffatom I bewirkt. Sucht man nach weiteren Analogien, so muß man an die Pyridinium-, Chinolinium- usw. Basen und deren leichten Übergang in *ps*-Ammoniumbasen denken. Das Methyl-chinoliniumhydroxyd (I.) hat in einer tautomeren Nebenform (II.) eine große Ähnlichkeit mit Methylallyl-anilin-*N*-oxyd (III.):



Trotzdem nimmt anscheinend bei den cyclischen Ammoniumbasen die Atomverschiebung einen ganz andern Lauf; ob nicht doch Zusammenhänge bestehen, müssen weitere Untersuchungen lehren.

¹⁾ E. Bamberger und F. Tschirner, B. 33, 955 [1900]. — E. Bamberger und A. Landau, B. 52, 1093 [1919].

²⁾ A. 257, 203 [1890]. ³⁾ a. a. O., 231.

⁴⁾ Vergl. Meyer und Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, Bd. I, 2, S. 1312.

⁵⁾ B. 45, 3157 [1912]; A. 401, 21 [1913]; 418, 69 [1919].

Versuche.

Methyl-allyl-anilin-*N*-oxyd.

11 g reines, frisch destilliertes Methyl-allyl-anilin werden zu einer die berechnete Menge (1.2 g) aktiven Sauerstoff enthaltenden Lösung von Benzopersäure¹⁾ in 200 ccm Benzol unter Kühlung mit Eiswasser hinzugegeben. Die Lösung färbt sich hellgrün; nach 10 Minuten fügt man eine kalte, gesättigte Lösung von 17 g Pikrinsäure in Benzol hinzu. Nach kurzer Zeit erfolgt reichliche Krystallabscheidung. Ausbeute 22 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, derbe, gelbe Krystalle vom Schmp. 121° (Zers.).

0.1026 g Sbst.: 0.1831 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.0705 g Sbst.: 8.5 ccm trockn. N (12°, 761 mm).

C₁₆H₁₆N₄O₈ (392.2). Ber. C 48.96, H 4.11, N 14.29.

Gef. » 48.67, » 3.86, » 14.46.

Das Pikrat ist leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwerer in kaltem.

Umlagerung des Methyl-allyl-anilin-*N*-oxyds in *N*-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin.

20 g Methyl-allyl-anilin werden nach obigen Angaben mit Benzopersäure oxydiert. Nach beendeter Oxydation wird die Benzollösung wiederholt mit 10-proz. Salzsäure (im ganzen mit 80 ccm) ausgeschüttelt, das Amin-oxyd geht dabei als Chlorhydrat in die wäßrige Schicht. Beim Übersättigen mit 100 ccm 20-proz. Natronlauge bleibt die Lösung vollkommen klar, wenn man eine Erwärmung durch Einwerfen von Eis verhindert. Schüttelt man jetzt mit Äther oder Chloroform durch, so geht nur wenig in Lösung, auch wenn man die alkalische Lösung vor dem Ausschütteln stundenlang stehen läßt; das Amin-oxyd ist also in der Kälte gegen wäßrige Natronlauge ziemlich beständig. Die Umwandlung erfolgt sehr schnell, wenn man in die alkalische Lösung Dampf einleitet. Die Flüssigkeit trübt sich, sobald die Temperatur gegen 100° steigt, stark, und mit den Wasserdämpfen geht das *N*-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin rasch als hellgelbes Öl über. Es wird mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt liegt unter 14—16 mm Druck bei 97°. Ausbeute 17—18 g.

0.1830 g Sbst.: 0.4949 g CO₂, 0.1292 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 9.4 ccm trockn. N (22°, 761 mm).

C₁₀H₁₃NO (163.1). Ber. C 73.57, H 8.03, N 8.59.

Gef. » 73.76, » 7.90, » 8.88.

¹⁾ N. Prileshajew, C. 1911, I 1279. Die dort angegebenen Ausbeuten wurden nie erreicht.

Frisch destilliert stellt das Methyl-allyl-phenyl-hydroxylamin eine fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche sich im zugeschmolzenen Rohr unverändert aufbewahren läßt, im offenen Glas aber allmählich gelb färbt, ohne größere Zersetzung zu erleiden. In verdünnter Salz- und Schwefelsäure ist es unlöslich. Mit verdünnter Salpetersäure färbt es sich rasch braun, konzentrierte Salpetersäure verwandelt es unter Aufzischen in eine dunkle, schmierige Masse.

Methyl-allyl-phenyl-hydroxylamin wird auch erhalten, wenn man das oben beschriebene Pikrat mit Salzsäure und Nitrobenzol¹⁾ zerlegt und dann mit Natronlauge und Wasserdampf behandelt, doch sind die Ausbeuten schlechter.

Am bequemsten und schnellsten kann man Methyl-allyl-anilin mit Hilfe von Caroscher Säure in *N*-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin umwandeln: 25 g Methyl-allyl-anilin werden mit einer 2.86 g aktiven Sauerstoff (d. i. einen geringen Überschuß) enthaltenden Lösung von Caroscher Säure²⁾ turbiniert. Die Mischung wird schwach sauer, die Temperatur zwischen 30° und 35° erhalten. Es tritt erst ein stechender, später ein Geruch nach Nitrobenzol auf. Binnen anderthalb Stunden ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, daß eine herausgenommene Probe der schwach schwefelsauren Flüssigkeit mit Pottasche kein Öl mehr abscheidet. Um Verunreinigungen zu entfernen, äthert man aus; die Ätherlösung hinterläßt etwa 2 g eines nitrobenzol-ähnlich riechenden Öls, das nicht untersucht wurde. Nun werden 100 ccm konz. Natronlauge hinzugegeben und Wasserdampf eingeleitet. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie oben angegeben. Man erhält 19–20 g; die Ausbeute ist also etwas schlechter als bei Verwendung von Benzopersäure, auch ist das Produkt nicht ganz so rein, es ist gelber gefärbt, aber seiner größeren Einfachheit wegen verdient das zuletzt beschriebene Verfahren trotzdem den Vorzug.

Durch verdünntes Wasserstoffsperoxyd wird Methyl-allyl-anilin nur sehr langsam angegriffen: 5 g lieferten nach 10 Stdn. langem Turbinieren bei 50° mit 10-proz. Hydroperoxyd nur eine eben zur Identifizierung als Pikrat ausreichende Menge des Oxyds.

Spaltung mit Salzsäure.

20 g Methyl-allyl-phenyl-hydroxylamin werden unter guter Kühlung in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst und dann mit 100 ccm Wasser verdünnt, wobei sich das Öl zum Teil wieder abscheidet. Das Gemisch wird am Rückflußkühler, der mit Wasser von 50–60°

¹⁾ A. 385, 120, 140 [1911]. ²⁾ E. Bamberger, B. 33, 1785 [1900].

gespeist wird, 10 Minuten lang gekocht. Durch den Kühler hindurch geht eine sehr stechend riechende Substanz, die man in einer gekühlten Vorlage auffängt; es wird unten von ihr die Rede sein. Die Reaktion ist zu Ende, wenn alles Öl verschwunden ist und auch bei Zusatz von mehr Wasser keine Trübung auftritt. Es wird mit Sodalösung übersättigt und das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf abgeblasen. Im Kolben hinterbleibt eine braune Masse, aus der bisher kein einheitlicher Körper gewonnen worden ist. Das Destillat wird ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet und das nach Wegdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl im Vakuum destilliert. Nach zweimaligem Durchfraktionieren ergaben sich folgende Fraktionen:

I. Sdp. 89—100° bei 16 mm Druck, 2,6 g. II. Sdp. 100—110° bei 16 mm Druck, 1,9 g. III. Sdp. 110—133° bei 16 mm Druck, 3,3 g.

Alle drei Fraktionen waren wasserhell. Sie wurden zwecks Identifizierung in die Pikrate verwandelt. Jede Fraktion wurde in 40 ccm Benzol aufgenommen und mit der doppelten Gewichtsmenge in wenig heißem Benzol gelöster Pikrinsäure versetzt.

Fraktion I. lieferte 6,2 g eines etwas rotstichig gelben Pikrats, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 144,5° schmolz. Eine Mischprobe mit dem aus käuflichem reinem Monomethyl-anilin hergestellten Pikrat ergab die Identität mit letzterem. Da Angaben darüber in der Literatur nicht vorliegen, wurde es analysiert.

0,1600 g Sbst.: 0,2729 g CO₂, 0,0508 g H₂O. — 0,1168 g Sbst.: 16,7 ccm trockn. N (16°, 756 mm).

C₁₃H₁₃N₄O₇ (336,1). Ber. C 46,41, H 3,60, N 16,67.
Gef. » 46,52, » 3,55, » 16,80.

Fraktion II. gab 1,7 g Pikrat, das nach wiederholtem Umlösen aus Methylalkohol den Schmp. 153° zeigte. Es war identisch mit dem Pikrat der nächsten Fraktion.

Aus der dritten Fraktion wurden 5,6 g eines bei 153° schmelzenden Pikrats erhalten, das bedeutend grünstichiger war, als Monomethyl-anilin-Pikrat. Die Analyse zeigte, daß hier das Pikrat eines Chlor-monomethyl-anilins vorlag:

0,1248 g Sbst.: 0,1927 g CO₂, 0,0315 g H₂O. — 0,1615 g Sbst.: 20,6 ccm trockn. N (14°, 760 mm) — 0,1037 g Sbst.: 0,0412 g AgCl.

C₁₃H₁₁N₄O₇Cl (370,6). Ber. C 42,10, H 2,99, N 15,12, Cl 9,57.
Gef. » 42,11, » 2,82, » 15,17, » 9,38.

Leicht löslich in heißem Methyl-, Äthylalkohol und Benzol, schwerer in kaltem. Zur Abtrennung vom Monomethyl-anilin-Pikrat empfiehlt sich Alkohol als Lösungsmittel.

thylierung¹⁾ bromiert und daraus Bromwasserstoff abgespalten. Sie beschreiben diese Operation als eine neue Bildungsweise von Arecaidin und Arecolin²⁾. Zur Charakterisierung haben sie den freien Ester, das Golddoppelsalz der salzsauren Aminosäure und das Hydrobromid ihres synthetischen Produktes beschrieben. Der flüssige Ester kann jedoch verschiedene Isomere enthalten; das Goldsalz ist wenig charakteristisch, und das Hydrobromid kann nicht zum Vergleich herangezogen werden, weil das Arecaidin-Hydrobromid noch nicht beschrieben ist. Ich habe dieses Salz — in anderem Zusammenhange — aus natürlichem Arecolin und aus methyliertem Guvacin hergestellt und fand den Zersetzungspunkt um 50° höher, als ihn Heß und Leibbrandt für ihr vermeintliches synthetisches Arecaidin-Hydrobromid angeben. Die Synthese kann demnach nicht anerkannt werden und wird mit richtigem Ausgangsmaterial unter genauer Charakterisierung der Endprodukte wiederholt werden müssen.

Im Folgenden seien einige Angaben von Heß und Leibbrandt berichtigt, die nicht mit ihrem oben dargelegten Irrtum zusammenhängen. Die Verfasser haben festgestellt, daß das Methyl-guvacin bei der Veresterung mit äthylalkoholischer Salzsäure am Stickstoff entmethyliert wird³⁾. Die Beobachtung stützt sich auf die Analyse des flüssigen, hygroskopischen Esters. Sie ist schlecht mit der Feststellung von Jahns⁴⁾ vereinbar, nach der das Methyl-guvacin noch bei 150° gegen konzentrierte Salzsäure und Jodwasserstoff beständig ist. Wäre die Beobachtung von Heß und Leibbrandt richtig, so müßten die zahlreichen Übergänge von Arecai in in Arecolin, wie sie Jahns⁵⁾, Wohl und Johnson⁶⁾, Winterstein und Weinbagen⁷⁾ und ich⁸⁾ beschreiben, angezweifelt werden. Ich habe die Reaktion unter den von Heß und Leibbrandt gewählten Bedingungen wiederholt und konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial ohne irgend ein Anzeichen für eine Entmethylierung feststellen.

Heß und Leibbrandt krystallisieren ihre freie Nipecotinsäure aus Eisessig um und isolieren sie als Acetat⁹⁾. Die Darstellung eines krystallisierten Acetats stößt jedoch nach meiner Beobachtung auf Schwierigkeiten, da sowohl Nipecotinsäure wie Isonipecotinsäure in

¹⁾ *N*-Methyl-nipecotinsäure ist nicht, wie Heß und Leibbrandt angeben (B. 50, 385 [1917]), von ihnen, sondern von Jahns (Ar. 229, 686 [1891]) erstmalig hergestellt worden.

²⁾ B. 51, 806 [1918].

³⁾ B. 51, 809, 818 [1918].

⁴⁾ Ar. 229, 679, 699 [1891].

⁵⁾ Ar. 229, 681, 692 [1891].

⁶⁾ B. 40, 4718 [1907].

⁷⁾ H. 100, 179 [1917].

⁸⁾ In dieser Abhandlung.

⁹⁾ B. 51, 810 [1918].

brauchten Zinkstaub ab und versetzt bis zur stark alkalischen Reaktion mit entwässerter Soda (350 g). Es macht sich ein starker, etwas stechender Estergeruch bemerkbar. Die flüchtigen Anteile werden mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erneut destilliert. Im schwefelsauren Rückstand bleiben 12 g Monomethyl-anilin (80 % der Theorie), die als Pikrat identifiziert wurden.

Die aus der schwefelsauren Lösung des Monomethyl-anilins abdestillierte Flüssigkeit enthält den Essigsäure-allylester. Um ihn zu verseifen, wird das Destillat (125 ccm) mit 35 ccm konzentrierter Natronlauge 2 1/2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es bleibt auch jetzt noch etwas Öl (Monomethyl-anilin?); man gibt 150 ccm 10-proz. Schwefelsäure zu und destilliert 200 ccm ab. Diese 200 ccm werden noch ein zweites und drittes Mal destilliert, bis der gesamte Allylkohol in 50 ccm wäßrigem Destillat angereichert ist. Man sättigt nun mit Pottasche, hebt das abgeschiedene gelbe Öl ab und trocknet es mit Pottasche. Ausbeute 4 g = nahezu 50 % der Theorie. Das Präparat ist allerdings nicht ganz rein, sondern noch wasserhaltig, der Siedepunkt liegt zwischen 88° und 94°, wie das nach H. Tornøe¹⁾ bei etwas Wasser enthaltendem Allylkohol der Fall ist.

Die Identifizierung erfolgt am besten als *p*-Nitro-benzoesäureester: 1,2 g des oben erhaltenen Allylkohols werden mit 2 ccm alkoholfreiem Äther und 8 g *p*-Nitro-benzoylchlorid 1 1/2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Um überschüssiges *p*-Nitro-benzoylchlorid und die entstandene *p*-Nitro-benzoesäure zu entfernen, verdünnt man mit alkoholfreiem Äther und schüttelt mit verdünnter Natronlauge anhaltend durch. Der Ätherrückstand erstarrt im Eisschrank alsbald zu gelblichen Krystallen (3.1 g), die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol bei 28° schmelzen. Ein aus käuflichem Allylkohol dargestelltes Präparat hatte genau die gleichen Eigenschaften.

0.1268 g Sbst.: 7,4 ccm trockn. N (19°, 767 mm).

C₁₀H₉O₄N (207.1). Ber. N 6.77. Gef. N 6.89.

Reduktion nach A. Skita.

15 g Methyl-allyl-phenyl-hydroxylamin werden in einer Mischung von 100 ccm Eisessig und einer kolloidalen Platinlösung gelöst. Letztere wird bereitet, indem man 1 g Platinchlorid in 25 ccm Wasser und 1 g Gummi arabicum in 75 ccm Wasser mit 0.01 g kolloidalem Platin²⁾ in 5 ccm Wasser in einer Wasserstoff-Atmosphäre anderthalb

¹⁾ B. 24, 2671 [1891].

²⁾ A. Skita und W. A. Meyer, B. 45, 3590 [1912].

Stunden lang schüttelt. Das Ganze wird im Skitaschen Apparat¹⁾ mit Wasserstoff bei einer Atmosphäre Überdruck 4 Stunden lang geschüttelt. In dieser Zeit werden 3.1 l Wasserstoff von Atmosphärendruck (etwa 0.28 g) verschluckt, was ungefähr 3 Atomen Wasserstoff auf 1 Molekel der angewandten Substanz entspricht. Daun kommt die Absorption zum Stillstand. Die essigsäure Lösung wird jetzt mit Soda alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. In der schwefelsauren Lösung bleiben 2 g Monomethyl-anilin (entsprechend etwa 3 g des Methyl-allyl-phenylhydroxylamins). Die Ätherlösung wird getrocknet und abgedampft, der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck geht bei 92–94° das *N*-Methyl-*O*-propyl-*N*-phenylhydroxylamin als fast farbloses Öl über. Ausbeute 10,5 g.

0.2041 g Subst.: 0.5440 g CO₂, 0.1619 g H₂O.—0.1413 g Subst.: 10.0 ccm trocken. N (16°, 754 ccm).

C₁₀H₁₅ON (165.1). Ber. C 72.67, H 9.15, N 8.49.

Gef. » 72.69, » 8.88, N 8.29.

Das *N*-Methyl-*O*-propyl-*N*-phenylhydroxylamin gleicht sehr der entsprechenden Allylverbindung. Es ist im zugeschmolzenen Glas unverändert haltbar, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure. Beim Kochen mit starken Säuren wird es zersetzt.

Spaltung des *N*-Methyl-*O*-propyl-*N*-phenylhydroxylamins mit Schwefelsäure.

2.5 g Substanz werden mit 12.5 ccm 30-proz. Schwefelsäure 20 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbt sich erst blau, dann braun, und nach Zusatz von 20 ccm Wasser zu der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich kein Öl mehr ab. Es macht sich starker Geruch nach Propionaldehyd bemerkbar. Man verbindet den Kolben nunmehr mit einer gekühlten Vorlage, welche eine essigsäure Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin enthält und destilliert die Hälfte der Flüssigkeit über. Sobald die ersten Tropfen übergehen, tritt in der Vorlage eine gelbe Fällung auf, die schließlich in kleinen schuppenartigen Kryställchen die ganze Flüssigkeit erfüllt. Sie krystallisieren aus 50-proz. Alkohol in gelbbraunen Blättchen und schmelzen dann bei 123°, während für das *p*-Nitrophenylhydrazon des Propionaldehyds der Schmelzpunkt 124°²⁾ angegeben ist.

¹⁾ B. 45, 3593 [1912].

²⁾ H. D. Dakin, C. 1908, I 1259. — K. Oppenheim, Diss., Kiel, 1911, S. 18.

Die hinterbleibende schwefelsaure Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und mit Dampf destilliert. Das übergehende Öl läßt sich mit Hilfe des Pikrats leicht als Monomethyl-anilin (0.5—1 g) identifizieren.

Der nach der Dampfdestillation zurückbleibende Anteil wird sofort heiß filtriert, wobei nur eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlags auf dem Filter verbleibt, und das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Ohne den entstandenen Niederschlag abzufiltrieren, äthert man wiederholt aus, trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat, kocht mit Tierkohle und destilliert dann den Äther ab. Das hinterbleibende bräunliche Öl erstarrt rasch zu Krystallen. Durch Umkrystallisieren aus Benzol gewinnt man hellgelbe Nadeln, die bei 87° schmelzen, wie es für *p*-Methylamino-phenol angegeben¹⁾ ist.

Die oben beschriebenen Versuche sind von Herrn Dr. Hartmann ausgeführt worden, dem ich für seine eifrige Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

185. Carl Neuberg und Elsa Reinfurth Weitere Untersuchungen über die korrelative Bildung von Acetaldehyd und Glycerin bei der Zuckerspaltung und neue Beiträge zur Theorie der alkoholischen Gärung.

[Aus der Chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für experimentelle Therapie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. August 1919.)

Auf Grund der Erkenntnis, daß Brenztraubensäure mit besonderer Leichtigkeit von Hefe und ihren Zubereitungen (zellfreien Säften sowie Trocken- und Dauerpräparaten) in Gärung versetzt wird und dabei durch ein in den Mikroorganismen enthaltenes und von ihnen abtrennbares Ferment, die Carboxylase, in Acetaldehyd und Kohlendioxyd zerlegt wird, haben C. Neuberg und J. Kerb²⁾ im Jahre 1913 eine neue Theorie der alkoholischen Gärung entwickelt, welche der Brenztraubensäure bzw. dem Acetaldehyd eine zentrale Stellung zuweist.

Neben vielen anderen Punkten diente zur Stütze dieser Anschauung die Beobachtung, daß die Brenztraubensäure-Gärung so geleitet werden kann,

¹⁾ Lumière und Seyewetz, Bl. [3] 35, 1206 [1906].

²⁾ C. Neuberg und J. Kerb, Bio. Z. 58, 158 [1913]; C. Neuberg, Monogr. »Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle«, Jena 1913.