Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Halle a. S.

Zur Kenntniss der Additionsvorgänge;

von *D. Vorländer*.

7. Die reactive Wirkung des ungesättigten Stickstoffs;

von *D. Vorländer*.

Da weder die vermeintliche „basische“ und positive Beschaffenheit der Ammoniak- und Aminreste, noch die sogenannte negative Natur des Carbonyls und der Kohlenstoffdoppelbindung experimentell zu begründen ist, so bleibt als für die genannten Reste charakteristische und erwiesene Eigenschaft, ihre Fähigkeit Addenden aufzunehmen, übrig. Die Ammoniakreste hatten früher wegen jener „basischen“ Eigenschaften eine Sonderstellung, die sich durch Hervorhebung der Additionsfähigkeit als einer dem Carbonyl, der Kohlenstoffdoppelbindung, den Aminresten und vielen anderen, namentlich sauerstoffhaltigen Resten gemeinsamen Eigenschaft vermeiden lässt.

Ein Zusammenhang besteht nun zwischen Additionsfähigkeit und der specifischen Wirkung, welche ungesättigte Reste auf benachbarte Gruppen ausüben. Für das Carbonyl ist die reactive Wirkung sehr leicht an benachbarten OH, CH₃, NH₂, C:C zu erkennen, weniger leicht für die Kohlenstoffdoppelbindung, weil die Wirkung, welche man dieser zuschreibt, meist von anliegendem Aryl oder Carbonyl her stammt. Bei Ammoniak- und Aminresten versuchten wir vor einigen Jahren einen Einfluss auf benachbarte Gruppen zu finden, und es liess sich die reactive Wirkung des ungesättigten Stickstoffs bereits an dem vorhandenen Material nachweisen¹⁾. Wir haben

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1637 (1901).

uns seitdem bemüht, weitere Beiträge auf experimentellem Wege zu liefern.

Am nächstliegenden waren Versuche, das Methyl (oder Methylen) von Aminen mit Oxalester oder Benzaldehyd in gleicher Weise mittelst Natrium bez. Natriumalkoholat zu condensiren, wie das Methyl von Ketonen:

Die Versuche, welche in der Richtung mit tertiären Aminen, Triäthylamin, Allyldiäthylamin und Dimethylanilin angestellt wurden, führten indessen zu keinem Ergebniss, ein Zeichen, dass die Wirkung einzelner ungesättigter Elemente, Stickstoff in Aminen und Sauerstoff im Aether, der stark reactiven Vereinigung mehrerer Elemente im Carbonyl oder Nitryl (NO_2) nachsteht. Doch ist ein Einfluss des ungesättigten Stickstoffs auf den Wasserstoff des Methyls bei der Monomethylanthransäure und deren Uebergang in Indoxyl²⁾ deutlich zu ersehen, wenn auch hier der aromatische Rest mitspricht:

Bezüglich der Wirkung des Sauerstoffs ist zu erwähnen, dass Brühl³⁾ die Condensationsfähigkeit des Wasserstoffs im Methyl des Methylalkohols entdeckt hat.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung würden die den ungesättigten Ketonen vergleichbaren Vinylamine bieten, deren Additionsvermögen an der Kohlenstoffdoppelbindung durch den ungesättigten Stickstoff in ähnlicher Weise beeinflusst wer-

²⁾ Actienges. für Anilinfabrikation D. R. P. 79409.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2069 (1904).

den müsste, wie nach unseren Untersuchungen α -ungesättigte Ketone und Säureester durch das Carbonyl. Vinylamine sind jedoch einstweilen noch unbekannt, weil sich die Doppelbindung in α -Stellung nach Untersuchungen von Gabriel⁴⁾ und von Marckwald⁵⁾ sogleich bei der Entstehung absättigt⁶⁾).

Wir haben vergeblich versucht, die β -Doppelbindung des Allylamins und Allyldiäthylamins durch längeres Kochen mit Kalilauge oder Natriumamylalkoholatlösung nach der α -Stellung zu verschieben.

Die folgenden Versuche erstrecken sich auf die *Oxydation der Amine*. Auch die Oxydation beruht, wie namentlich die Untersuchungen von Georg Wagner⁷⁾ für Aethylen-derivate und von Dunstan und Goulding⁸⁾, ferner von Wolffenstein⁹⁾ und von Bamberger¹⁰⁾ für Amine gezeigt haben, auf einem Additionsvorgange. Im weiteren Verlauf der Oxydation sind jedoch die dem Stickstoff anliegenden wasserstoffhaltigen Gruppen von grösstem Einfluss. Dies ersieht man ausser an zahlreichen Spaltungen stickstoffhaltiger Substanzen daran, dass das Methyl der tertiären Amine, leichter noch der Rest CH_2COOH bei der Einwirkung von salpetriger Säure als Formaldehyd¹¹⁾ abgespalten wird unter Bildung von Nitrosaminen. Man könnte annehmen, dass die Amine mit dem Oxydationsmittel in einer tautomeren Form reagieren

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1049 (1888); **28**, 2929 (1895).

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2036 (1899); **33**, 764 (1900).

⁶⁾ Vergl. auch Knorr, Ber. d. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3502 (1904); **38**, 3145 (1905).

⁷⁾ Literatur in Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4609 (1903).

⁸⁾ Chem. Soc. **75**, 1004.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 159 (1900).

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1082 (1902).

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1649 (1901). M. Schroedter, Diss. Halle 1902.

wenn nicht als Zwischenproducte Aminoxyde und deren Tautomere auftreten.

Die *Oxydationsgeschwindigkeit* konnten wir annähernd durch das Verhältniss zwischen verbrauchtem Oxydationsmittel und Zeit messen. Je mehr Wasserstoff in reactiver Stellung zum Stickstoff vorhanden ist, um so schneller erfolgt die Oxydation des Amins. In der Reihe der primären, secundären und tertiären Amine werden also die primären am langsamsten, die tertiären am schnellsten oxydirt. Bei Betrachtung der verschieden verzweigten Kohlenwasserstoffreste der Amine sollten umgekehrt die tertiären nur sehr langsam, die primären dagegen rascher angegriffen werden. Falls jedoch die Verzweigung der Kohlenstoffkette von überwiegendem Einfluss wäre, könnten die Amine der Reihe $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ auch in umgekehrter Folge so erscheinen, wie die nach ihrer Condensationsfähigkeit geordneten Aldehyde, bei denen nach Untersuchungen von Lieben¹²⁾ und seinen Schülern das an CHO gebundene CH seinen Wasserstoff leichter abgibt als CH_2 und letzteres leichter als CH_3 . Nach unsern Versuchen nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit entsprechend der ersteren Annahme vom $-\text{CH}_2\text{C}$ und $-\text{CHC}_2$ zu $-\text{CC}_3$ ab.

Als Oxydationsmittel verwendeten wir *Permangansäure in Gegenwart von Säuren*. Ueber das Verhalten von Aminen gegen Permanganat haben vor vielen Jahren Wallach und Claisen^{12a)} interessante Beobachtungen gemacht. In neuerer Zeit verwendete Willstätter¹³⁾ Permangansäure und verdünnte Schwefelsäure, um Kohlenstoffdoppelbindungen in organischen Ammoniakderivaten nachzuweisen. Die Säure wirkt,

¹²⁾ Wiener Monatsh. **22**, 289.

^{12a)} Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1237 (1875).

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2280 (1895); **33**, 1167 (1900).

wie wir gefunden haben, in doppelter Weise auf die Oxydation ein; einmal beschleunigt sie die oxydirende Wirkung der Permangansäure, andererseits wird das Amin durch eine Vermehrung der Säure, durch Verschiebung des Gleichgewichts

gegen Oxydation geschützt. Die beobachtete Oxydationsgeschwindigkeit ist somit eine Differenz aus jener beschleunigenden und dieser schützenden Wirkung der Säure und ist bei Anwendung verschiedener Säuren sehr verschieden. Fehlt die schützende Wirkung der Säure, d. h. wird die Oxydation in neutraler oder alkalischer Lösung vorgenommen, so werden die meisten Amine momentan von Permanganat oxydirt.

Der Verlauf der Oxydation ist ausser von der Natur der Amine und der Gegenwart verschiedener Mengen mehr oder minder starker Säuren auch abhängig von Temperatur und Concentration der Lösung und der Anwesenheit leicht oxydirbarer Substanzen, welche als Katalysatoren zu wirken vermögen. Bei der Untersuchung des Piperidins machte sich der letztere Umstand so bemerkbar, dass der Darstellung von reinem Piperidin eine besondere Untersuchung gewidmet wurde. Doch nicht nur durch die vorhandenen Verunreinigungen, sondern auch durch die bei der Oxydation selbst entstehenden Producte wird die Geschwindigkeit stark beeinflusst. Von der Berechnung bestimmter Geschwindigkeitsconstanten musste deshalb abgesehen werden. Die in den folgenden Tabellen enthaltenen Zahlen bedeuten den Verbrauch von Permanganat in Cubikcentimetern Normallösung für eine Stunde, gewöhnlich berechnet aus dem Verlauf der Oxydation innerhalb der ersten 20 Minuten ($t_0 - t_{20}$).

*Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Natur
der Amine.*

Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe vom primären zum tertiären Amin sehr bedeutend zu und ist nicht abhängig von den sogenannten „basischen“ Eigenschaften der Amine. Da die Additionsfähigkeit der Amine und die salzartigen bzw. wirklich basischen Eigenschaften der Additionsproducte noch sehr oft mit einander verwechselt werden, so sei auf dieses Resultat besonders hingewiesen. Die Ammoniumbasen sind trotz der wasserstoffreichen Radicale beständig gegen Permanganat, weil sie keinen ungesättigten Stickstoff enthalten.

I.

	Verhalten gegen Permanganat in schwefelsaurer oder alkalischer Lösung	Basische Eigenschaften nach der Verbindung mit Wasser; aus der elektrischen Leitfähigkeit
$\text{H}_3\ddot{\text{N}}$	nicht oxydirbar	1
$\text{H}_3\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$	} ziemlich beständig	22
$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$		24
$\text{HN} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	} oxydirbar	32
$\text{HN} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$		55
$\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	} leicht oxydirbar	3,2
$\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$		28
$\text{X.N}(\text{CH}_3)_4$	} nicht oxydirbar	sehr stark
$\text{X.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$		

Aus der II. Tabelle ersieht man, dass bei den kohlenstoffreicheren Aminen ausser der Zahl der in reactiver Stellung befindlichen Wasserstoffatome auch die Länge der Kohlenstoffkette von Bedeutung ist.

II.

Vergleich primärer, secundärer und tertiärer Amine.

	Methyl	Aethyl	Normal-propyl	Normal-butyl	Isobutyl	Isoamyl
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-$	0	0	0,08	2,6	1,9	9,7
$\text{HN} \begin{cases} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{cases}$	0,27	0,20	1,2	Piperidin 3,2	(50°) 0,36	(50°) 5,7
$\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{cases}$	1,9	1,8	(50°) 4,3	—	(20°) 10,8	(20°) sehr gross

Die Versuche wurden mit fünf Aequivalenten Schwefelsäure bei 85° ausgeführt; doch erforderten einige, in der Tabelle angegebene Amine eine niedere Temperatur, da die Oxydationsgeschwindigkeit bei 85° zu gross war. Piperidin verhält sich zu Diäthylamin etwa wie 15:1, zu Dipropylamin wie 2,5:1, offenbar weil das Piperidin sich gegenüber den aliphatischen Aminen durch seine Ringstructur im ungesättigten Zustande befindet.

Bei der Verzweigung der Kohlenstoffkette wird entsprechend der Verminderung der in reactiver Stellung befindlichen α -Wasserstoffatome auch die Oxydationsgeschwindigkeit geringer. Die Zahlen der Tabelle III auf der folgenden Seite lassen dies erkennen.

Sehr widerstandsfähig gegen Permanganat sind Tertiärbutyl- und Tertiäramylamin; doch wird letzteres innerhalb einer Stunde in sehr geringem Maasse angegriffen.

In Gegenwart von Sodalösung erscheinen die Amine bei der Permanganatprobe annähernd in derselben Reihenfolge wie

bei der Prüfung in schwefelsaurer Lösung. Die Färbung von einem Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung verschwindet

bei norm.-Propylamin nach 3 Minuten,

„ Iso-Propylamin „ 1 „

„ norm.-Butylamin „ $3\frac{1}{2}$ „

„ sec.-Butylamin „ $1\frac{1}{2}$ „

„ tertiär-Butylamin, beständig 24 Stunden.

III.

Einfluss der Verzweigung der Kohlenwasserstoffreste primärer Amine.

	(Temperatur 85°)		
	Propyl	Butyl	Amyl
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-$	normal: 0,08	normal: 2,6	normal: sehr gross
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \text{CH} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$	—	iso: 1,8	iso: 9,7
$\text{H}_2\text{N}-\begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \text{CH} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$	iso: 0	secund: 0,12	—
$\text{H}_2\text{N}-\begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$	—	tertiär: 0	tertiär: 0

Oxydationsgeschwindigkeit der Säureamide.

Umgekehrt wie die Amine verhalten sich die Acylverbindungen, denn diese zeigen in alkalischer Lösung eine bedeutende Beständigkeit gegen Permanganat, werden aber in saurer Lösung leichter oxydirt als die Amine. Durch den Eintritt des Acyls wird die Menge des Wasserstoffs in reactiver Stellung des Stickstoffs nicht vermehrt, und die Additionsspannung zwischen Stickstoff und Addend ausserordentlich vergrössert. Die Säuren haften nicht fest am Stickstoff und bieten ihm dementsprechend auch keinen Schutz. Der die Oxydation beschleunigende Einfluss der Säure kommt bei den Amiden in überwiegendem Maasse zur Geltung, so dass die Oxydations-

geschwindigkeit der Acylamide bei Vermehrung der Säure stark zunimmt, während sie bei den Aminen unter den gleichen Bedingungen abnimmt.

Einfluss der Menge und der Natur der Säure auf die Oxydation von Aminen und Amiden.

Der Unterschied zwischen Aminen und Amiden wird am besten aus den obenstehenden, für Piperidin und Acetylpiperid

ermittelten Curven ersichtlich, in denen die Oxydationsgeschwindigkeiten als Ordinaten, die Anzahl der angewendeten Säureäquivalente als Abscissen eingetragen sind.

Phosphorsäure ist bei Berücksichtigung des Aequivalentes als zweibasische Säure wie Schwefelsäure angenommen. Die Werthe für Essigsäure bedurften einer Correctur, da Essigsäure bei grösserer Concentration gegen Permanganat nicht völlig beständig war.

Aehnliche Zahlen wurden für Diäthylamin und Acyldiäthylamide, ferner für Glycocoll und Hippursäure gefunden.

IV.

Schwefelsäure Aequivalente	Oxydationsgeschwindigkeit $t_0 - t_{20}$			Temperatur
	Glycocoll	Hippursäure	Benzoësäure	
50	2,5	7,8	3,9	} 100°
100	1,8	8,7	5,0	

Man erkennt, dass bei anwachsender Schwefelsäuremenge die Oxydationsgeschwindigkeit ebensowohl bei der stickstoffhaltigen Hippursäure, als auch bei der Benzoësäure zunimmt, während sie beim Glycocoll abnimmt.