

Mittheilungen.

475. O. Hinsberg: Ueber die Bildung von Säureestern und Säureamiden bei Gegenwart von Wasser und Alkali.

(Eingegangen am 12. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Baumann¹⁾ und seine Schüler gezeigt haben, ist das Benzoylchlorid als Reagens zum Nachweis der Hydroxylgruppe sowie der Amid- und Imidgruppe in bestimmten Verbindungen verwendbar. Wie Hr. Prof. Baumann mir mitgetheilt hat, ist jedoch nicht er der Erste, welcher durch Einwirkung von Benzoylchlorid und wässriger Alkalilauge Benzoylverbindungen dargestellt hat, sondern C. Schotten, welcher auf diesem Wege zuerst das Benzoylpiperidin gewonnen hat (diese Berichte XVII, 2545).

Ich habe in Uebereinstimmung mit Prof. Baumann einige andere Säurechloride, sowie Essigsäureanhydrid auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Estern und Amiden bei Gegenwart von Alkali resp. Wasser geprüft und erlaube mir einige dabei gemachte Beobachtungen, soweit dieselben voraussichtlich eine praktische Benutzung gestatten, kurz mitzutheilen.

Essigsäureanhydrid. Bisher wurde das Verhalten des Anhydrids gegen die aromatischen Amine in wässriger Lösung oder Suspension näher geprüft. Dabei ergab sich, dass sowohl die primären, als die secundären aromatischen Aminbasen leicht und vollständig acetyliert werden, wenn man sie mit Wasser und Essigsäureanhydrid ($1\frac{1}{2}$ —2fache theoretische Menge) unter Eiskühlung schüttelt²⁾. Auch die aromatischen Diamine werden beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid und Eiswasser glatt in Diacetylverbindungen übergeführt. So wurde aus *o*-Toluylendiamin das bei 210° schmelzende Diacetyl-toluylendiamin erhalten, welches neuerdings von Bistrzycki und Uiffers³⁾ dargestellt worden ist, ferner aus *p*-Phenylendiamin das Diacetyl-*p*-Phenylendiamin u. s. w.

Phenylessigsäurechlorid reagiert mit einwerthigen Alkoholen und Phenolen, sowie mit primären und secundären Aminbasen der

¹⁾ Baumann, diese Berichte XIX, 3218. — Dietz, Zeitschr. f. physiol. Chemie 11, 472. — Udránszky und Baumann, diese Berichte XXI, 2744. — Hinsberg und Udránszky, Ann. Chem. Pharm. 254, 252.

²⁾ Bisher wurden geprüft: Anilin, Toluidin, Methylanilin, Phenetidin, Phenylhydrazin und Aethyl- β -Naphtylamin.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1878.

Fettreihe und der aromatischen Reihe fast genau wie Benzoylchlorid; es gelingt stets mit der grössten Leichtigkeit die Phenyllessigsäureester und Amide durch Schütteln des betreffenden Alkohols oder Amins mit überschüssigem Phenylacetylchlorid und verdünnter Kalilauge unter Abkühlung herzustellen. Auch Diamine und Polyalkohole, z. B. Traubenzucker, lassen sich auf die angegebene Weise leicht in Phenyllessigsäurederivate überführen.

Phenylsulfochlorid. Die Tendenz zur Bildung von Estern und Amidn der Phenylsulfosäure aus dem Phenylsulfochlorid ist so gross, dass dieselben sogar bei Gegenwart von siedender Kalilauge entstehen. Bisher wurde das Verhalten des Phenylsulfochlorids zu den Stickstoffbasen näher geprüft. Dasselbe ist von einigem Interesse, da man mit seiner Hülfe zu einem bequemen Nachweis und einer einfachen Trennung primärer, secundärer und tertiärer Basen gelangt.

Auf tertiäre Amine ist Phenylsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung.

Auf secundäre Amine reagirt Phenylsulfochlorid unter der Mitwirkung von Kalilauge, indem in Alkali und Säuren unlösliche feste oder ölige Phenylsulfonamide entstehen.

Auf primäre Aminbasen, sowohl der Fettreihe als der aromatischen Reihe reagirt Phenylsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, welche in der im Ueberschuss vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch die Nähe der Phenylsulfogruppe stark saure Eigenschaften erhält¹⁾.

Auf dieses verschiedene Verhalten lässt sich nun der einfache Nachweis für die Constitution einer Stickstoffbase gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Product (es genügen einige Centigramm) mit mässig starker Kalilauge und mit Phenylsulfochlorid ($1\frac{1}{2}$ —2fache theoretische Menge). Nach 2 bis 3 Minuten langem Schütteln ist die grösste Menge des Sulfochlorids verschwunden, man erwärmt nun, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar ist, wobei man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Tertiäre Basen sind nach vollendeter Reaction unverändert geblieben; secundäre Basen geben feste oder dickflüssige Phenylsulfonamide, welche in Säuren und Kalilauge unlöslich sind. Primäre Basen dagegen liefern eine völlig klare Lösung, welche beim Versetzen mit Salzsäure das Phenylsulfonamid sofort, meistens in fester, krystallisirter Form, fallen lässt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung des Gemenges einer primären, secundären und tertiären Base. Man behandelt ein solches

¹⁾ v. Romburgh (Recueil des trav. chim. d. Pays. Bas. 3, 16) und R. Behrend (Ann. 222, 127) haben bereits angegeben, dass die von ihnen dargestellten Phenylsulfonderivate primärer Basen in Alkali leicht löslich sind.

Gemenge in der eben angegebenen Weise mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge. Ist man nicht sicher beim ersten Male genügend Sulfochlorid zugesetzt zu haben, so wiederholt man die Reaction, indem man nochmals mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge schüttelt. Wenn die vorhandene tertiäre Base mit Wasserdampf flüchtig ist, kann dieselbe nach Vollendung der Reaction sofort im Dampfstrom übergetrieben werden¹⁾, nachdem die überschüssige Kalilauge nahezu neutralisirt worden ist.

Im Rückstande trennt man das in Kalilauge unlösliche Phenylsulfonamid der secundären Base von dem alkalilöslichen Sulfonamid der primären Base durch Filtration und fällt schliesslich das alkalische Filtrat mit Salzsäure.

Wenn die tertiäre Base nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, wird das Reactionsproduct zunächst mit Aether ausgeschüttelt und in dem ätherischen Extracte die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der secundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Aether extrahirte alkalische Flüssigkeit lässt nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150—160° wird aus den Phenylsulfonamiden unter Bildung von Phenylsulfosäure leicht die ursprüngliche Aminbase regenerirt.

Die Reaction wurde bisher geprüft bei den Aminbasen der Fettreihe, Aethylamin, Diäthylamin, Aethylendiamin und den Homologen, ferner beim Anilin und seinen Homologen, Aethylanilin, Phenylendiamin und ähnlichen Substanzen, schliesslich bei den Naphtylaminen und den Alkylnaphtylaminen. Sie ergab stets ein positives Resultat.

Dagegen versagt die Reaction bei denjenigen Aminen, welche bereits mit einem Säureradical oder einer anderen stark negativen Gruppe verbunden sind, also bei den Säureamiden und den Halogen- und Nitroderivaten der Aminbasen²⁾.

Es sei noch erwähnt, dass auch complicirt zusammengesetzte Verbindungen sich mit Hülfe von Phenylsulfochlorid und Kalilauge in Phenylsulfonderivate überführen lassen, so z. B. Fibrin und Pepton. Diese beiden Eiweissarten gaben beim Schütteln mit Phenylsulfo-

¹⁾ Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die einfachsten Phenylsulfonamide z. B. $C_6H_5SO_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ ebenfalls, wenn auch nur in geringem Maasse, mit Wasserdampf flüchtig sind.

²⁾ Die Amidosäuren der aromatischen Reihe reagiren glatt mit Phenylsulfochlorid; Amidosäuren der Fettreihe wurden noch nicht geprüft. Auch Diphenylamin und ähnliche schwache Basen reagiren nicht mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge.

chlorid und Kalilauge weisse alkalilösliche Verbindungen, welche beträchtliche Mengen Schwefel enthalten. Eine nähere Untersuchung dieser Eiweissderivate wird von Interesse sein, wenn es gelingt, dieselben in krystallisirter Form zu erhalten.

Freiburg i./B., im August 1890.

Universitätslaboratorium (Abth. von Prof. Baumann).

476. F. W. Semmler: Ueber indisches Geraniumöl. II. Oxydation des Geraniols.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Greifswald.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meinem letzten Bericht über das Geraniol¹⁾ hatte ich angegeben, dass sowohl chemische wie physikalische Verhältnisse darauf hindeuten, dass in diesem Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ eine chemische Verbindung mit kettenförmiger Anordnung der Atome vorliege. Ich hatte ferner darauf hingewiesen, dass wahrscheinlich nicht nur das Geraniol, sondern auch andere ätherische Oele, welche die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzen, gleiche kettenförmige Structur haben. Versuche, welche ich inzwischen mit dem Corianderöl, Bergamottöl und anderen ätherischen Oelen anstellte, haben diese Annahme durchaus bestätigt; es werden diese Oele, speciell die Untersuchung der in ihnen enthaltenen Körper $C_{10}H_{18}O$, den Gegenstand späterer Berichte bilden. Wenn ich mir die Untersuchung der Körper $C_{10}H_{18}O$ nach den angegebenen Gesichtspunkten hin vorbehielt, so will ich hier noch hinzufügen, um nicht missverstanden zu werden, dass ich bei diesen Untersuchungen das Arbeitsgebiet anderer Forscher niemals berühren werde²⁾.

Betrachten wir die Beweise, welche bisher für die Alkoholnatur des Geraniols dargebracht wurden, so muss hervorgehoben werden,

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1098.

²⁾ Hrn. Prof. Wallach möchte ich auf seine Worte (Ann. Chem. Pharm. 258, Anm.) nur erwidern, dass ich jede seiner Arbeiten viel zu hoch schätze, als dass ich nicht jede derselben kennen sollte; ich brauche wohl nicht noch einmal zu erwähnen, dass ich fremdes Arbeitsgebiet niemals betreten werde. Es lag mir nur daran, die Untersuchung über Geraniol ungestört fortsetzen zu können, resp. zu erfahren, wieweit andere Forscher bis zu meinem Vorbehalt sich mit diesem Gegenstande beschäftigt hätten.