

nicht wie die von W. v. Miller und Rhode<sup>1)</sup> in analoger Weise erhaltene Phenylhydrazinbrenztraubensäure beim Neutralisiren sofort ausfällt, sondern erst durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Die Untersuchung derselben steht noch aus.

#### 496. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Notiz gleichen Titels<sup>2)</sup> gab ich an, dass Chinolinjodmethylat und -äthylat, mit Alkalien und Ferricyankalium behandelt, die entsprechenden Chinolone liefern. Seitdem habe ich gefunden, dass die Chinolone auch bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels entstehen, wenn eine concentrirte Lösung der Jodalkylate mit Alkali versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt wird. Das übergehende Wasser enthält ansehnliche Mengen Chinolon gelöst, während das zugleich übergehende scharf riechende Oel hauptsächlich aus Alkylhydrochinolin besteht, das sich wahrscheinlich vom *n*- $\alpha$ -Dihydrochinolin ableitet und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Dennoch theile ich diese Versuche schon jetzt mit, da sie den Ausgangspunkt einer Betrachtung bilden, welche einerseits eine Erklärung für die Entstehung der Hofmann'schen Basen aus Pyridinjodalkylaten geben, andererseits für die ätherlöslichen sogenannten Chinoliniumbasen eine mit den Ammoniumhydroxyden isomere Formel wahrscheinlich machen.

Die Zersetzung des Chinolinjodmethylates lässt sich durch die Formel

$$2 \text{C}_9\text{H}_7\text{NCH}_3\text{J} + 2 \text{KOH} = \text{C}_9\text{H}_8\text{NCH}_3 + \text{C}_9\text{H}_6\text{ONCH}_3 + 2 \text{JK} + \text{H}_2\text{O}$$

ausdrücken. Vollkommen analog verläuft die Zersetzung des Pyridinjodmethylates:

$$2 \text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3\text{J} + 2 \text{KOH} = \text{C}_5\text{H}_6\text{NCH}_3 + \text{C}_5\text{H}_4\text{ONCH}_3 + 2 \text{JK} + \text{H}_2\text{O}.$$

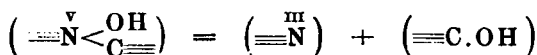
Pyridinjodmethylat. Methylhydropyridin. *n*-Methylpyridon.

Doch scheint das Pyridon während der Reaction weitere Veränderungen zu erleiden und ist aus dem Destillat nicht in fassbaren Mengen zu isoliren.

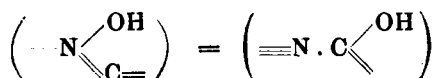
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 2067.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXV, 443.

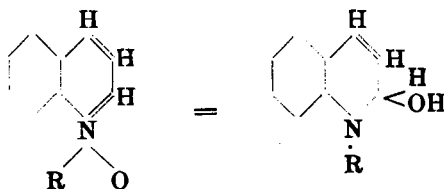
Aus den klassischen Untersuchungen von A. W. von Hofmann wissen wir, dass die Ammoniumhydroxyde beim Erhitzen sich in der Weise zersetzen können, dass die Hydroxylgruppe sich vom Stickstoff ablöst und mit einem sich ebenfalls vom Stickstoff abtrennenden Kohlenstoffrest als Alkohol austritt:



Ist nun aber der Kohlenstoff durch eine zweite Bindung mit dem Stickstoff verknüpft, so drückt sich derselbe Process bloß in einer intramolecularen Umlagerung aus und die entstehende Alkoholgruppe bleibt mit dem Stickstoff verbunden:



Somit würde die Verwandlung eines Chinoliniumhydroxydes in ein Oxydihydrochinolin, wie ich es früher <sup>1)</sup> angenommen



durchaus nicht unwahrscheinlich sein. Das Oxydihydrochinolin aber zersetzt sich weiter gemäss der ersten oben gegebenen Gleichung in ein Oxydationsproduct und ein Reductionsproduct, (etwa wie Benzaldehyd in Benzoësäure und Benzylalkohol zerfällt). Die Aufklärung des inneren Mechanismus dieser letzteren Reaction muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

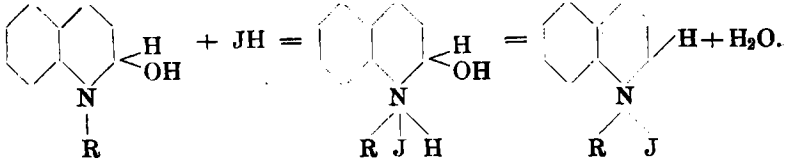
Nimmt man nun die Wanderung der Oxygruppe als wahrscheinlich an, so steigt die Vermuthung auf, dass die ätherlöslichen, bis heute allgemein als quarternäre Ammoniumbasen bezeichneten Verbindungen, für die ich die empirische Formel der Ammoniumhydroxyde festgestellt habe, bereits die umgelagerte isomere Form von tertiären Oxyhydrobasen haben.

In der That befinden sich ihre Reactionen und Eigenschaften mit dieser Annahme in vollkommener Uebereinstimmung.

Uebrigens ist diese Formel bereits von Bernthsen für die Base aus Phenylacridin aufgestellt und verworfen worden, weil sie die Rückbildung der Ammoniumsalze bei Einwirkung von Säuren nicht

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45.

erkläre. Doch sehe ich hier keine Schwierigkeit. Es wird sich zuerst ein Salz der Dihydrobase bilden, welches Wasser abspaltet und in das Ammoniumsalz übergeht, z. B.



Die sogenannten Alkoholate wären nach der veränderten Auffassung der Basen als Sauerstoffäther aufzufassen.

Einige experimentelle Stützen für die neue Formel hoffe ich aus dem Studium der Einwirkung von Brom und Jod auf die Base und Alkoholverbindungen aus Phenylacridinjodmethylat zu gewinnen, sowie aus der trockenen Destillation derselben.

497. E. Noelting, E. Grandmougin und O. Michel: Ueber die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) aus aromatischen Azoimiden.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]  
(Vorgetragen von Hrn. O. N. Witt.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> ist angegeben worden, dass Dinitrodiazobenzolimid sich unter dem Einfluss alkoholischer Kalilauge in Stickstoffwasserstoffsäure und Dinitrophenol spaltet, nach der Gleichung:



Es war vorauszusehen, dass auch andere aromatische Azoimide sich in ähnlicher Weise zersetzen würden und die neue Reaction lud nach verschiedenen Richtungen zu weiterem Ausbau ein. Wir haben uns zum Studium derselben mit Hrn. Oscar Michel vereinigt und theilen im Folgenden in Kürze die bis jetzt erhaltenen Resultate mit. Eine ausführlichere Beschreibung derselben und besonders auch die zur Ermittlung der besten Bedingungen ausgeführten längeren Versuchsreihen finden sich in der Doctor-Dissertation des Hrn. Michel, welche demnächst im Druck erscheinen wird.

<sup>1)</sup> Noelting und Grandmougin, diese Berichte XXIV, 2546.