

aus Brenzkatechindimethyläther: Methylvanillin,

aus Resorcindimethyläther:  $C_6H_3$   $\begin{cases} \text{OCH}_3 & (1) \\ \text{OCH}_3 & (3) \\ \text{CHO} & (4) \end{cases}$ , Schmp. 71°.

u. s. w.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 196. Julius Tafel:

#### Reactionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Aus Gründen, welche später an anderer Stelle erörtert werden sollen, erscheint mir eine Untersuchung darüber wünschenswerth, ob und in wie weit die Reactionsfähigkeit von Atomgruppen, welche im Molekül von Nichtelectrolyten besonders hervortretende Reactionen zeigen, beeinträchtigt wird, wenn jene Gruppen einem ionisirbaren Molekül angehören, ohne aber direct an der Bildung der Ionen theiligt zu sein. Für eine solche Untersuchung sind die quarternären organischen Ammoniumsalze besonders geeignet, weil sie sehr vollkommene Electrolyte sind und, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht unter Bildung von Nichtelectrolyten zu dissociiren vermögen. Ich habe daher Hrn. cand. chem. Wolfgang Brendler veranlasst, zunächst das Verhalten der Phenylgruppe in den Salzen des Phenyltrimethylammoniums gegen Halogen und Salpetersäure einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. A. Hantzsch<sup>1)</sup> hat gelegentlich der Charakterisirung des Diazobenzolperbromids als Phenyl diazoniumtribromid darauf hingewiesen, dass ebenso wenig wie die Phenyl diazoniumsalze auch die Phenyltrialkylammoniumsalze durch überschüssiges Bromwasser im Benzolkern bromirt werden. Wir haben die Bedingungen der Einwirkung von Brom und Chlor auf die entsprechenden Salze des Phenyltrimethylammoniums in weiten Grenzen variirt<sup>2)</sup> und bisher in der That eine vollkommene Indifferenz dieser Salze den beiden Halogenen gegenüber beobachtet. Dagegen wird das Phenyltrimethylammoniumnitrat durch reine Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100°, glatt in Nitrokörper und zwar zum weitaus grössten Theil in ein Mononitrophenyltrimethylammoniumnitrat übergeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2762.

<sup>2)</sup> Die Versuchsbedingungen sollen später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

$(C_6H_4.NO_2)(CH_3)_3N.NO_3$ . Ber. C 44.44, H 5.35, N 17.28.  
Gef. » 44.81, • 5.81, » 17.44.

Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in langen gelben Prismen. Neben diesem Mononitroproduct bilden sich kleinere Mengen offenbar höher nitrirter Salze, welche mit Natronlauge, dem auftretenden Geruch nach zu schliessen, Trimethylamin abspalten.

Die erwähnte Indifferenz des Benzolkerns in den Salzen des Phenyltrimethylammoniums gegen Halogen ist um so auffallender, als ja Anilin, Methyl-<sup>1)</sup> und Dimethyl-Anilin bei Gegenwart von Säuren leicht und glatt im Kern halogenisirbar sind. Sie scheint mir darauf hinzuweisen, dass diese leichte Halogenisirbarkeit der Aniline nicht den Anilinsalzen als solchen, sondern nur den aus ihnen durch Dissociation entstehenden freien Aminen zukomme, welche an sich keine Elektrolyte sind, dass die quarternären Phenylammoniumsalze (ebenso wie die Diazoniumsalze) als vollkommene Elektrolyte und weil sie nicht die Fähigkeit haben, bei niederer Temperatur in Amin und Halogenalkyl zu zerfallen, der Substitution durch die Nichtelektrolyte Chlor und Brom unzugänglich sind.

Dieser Erklärung des auffallenden Unterschiedes im Verhalten der Phenylammoniumsalze lässt sich eine andere gegenüberstellen, welche ihre Stütze hauptsächlich in den Resultaten der Untersuchungen Eugen Bamberger's<sup>2)</sup> über die Einführung von Nitro- und Sulfo-Gruppen in die Aminogruppe der Aniline findet. Nach ihr würde überhaupt dem Halogen, ebenso wie der Nitro- und Sulfo-Gruppe der Zutritt in den Benzolkern nur auf dem Wege über die Aminogruppe, also wohl noch in dem Molekül  $C_6H_5.NH(CH_3)_2Cl$ , nicht mehr aber in den quarternären Salzen möglich sein. Die Brauchbarkeit eines solchen Erklärungsversuches scheint mir jedoch durch den Nachweis der glatten Nitrirbarkeit des Phenyltrimethylammoniumnitrats zum mindesten sehr in Frage gestellt.

Eine weitere Versuchsreihe des Hrn. Brendler behandelt das Verhalten der Aethylenbindung im Allyltriäthylammoniumbromid gegen Brom. Dass hier unter Umständen eine Addition stattfinden werde, liess sich aus mehreren, in der Literatur verzeichneten Fällen schliessen, in welchen an andere quarternäre Ammoniumsalze mit doppelter Bindung Halogene addirt worden sind. Jedoch konnten einige Angaben als Andeutungen dafür aufgefasst werden, dass wenigstens im dissociirten Zustande die Aufnahmefähigkeit für Halogene aufgehoben oder verringert sei; so konnte Julius Weiss das Allyltrimethylammoniumchlorid nur in alkoholischer,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2647.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 584; 28, 399; 30, 655 und 2274; ferner Hantzsch, 28, 2762.

nicht aber in wässriger, Lösung glatt in Dibrompropyltrimethylammoniumbromid überführen. Unsere Versuche ergaben, dass das Allyltriäthylammoniumbromid auch aus sehr verdünnter wässriger Lösung ( $2/100$ -normal), in welcher es, aller Analogie nach zu schliessen, sehr weitgehend ionisirt ist, durch überschüssiges Bromwasser sofort unter Bildung eines rothen krystallinischen Niederschlages von Dibrompropyltriäthylammoniumperbromid gefällt wird. Dasselbe verliert beim Stehen an der Luft Brom und geht in das gelbe, aus warmem Alkohol umkrystallisirbare Dibrompropyltriäthylammoniumtribromid über.

$(C_3H_5Br)_2(C_2H_5)_3NBr_3$ . Ber. Br 73.80. Gef. Br 73.77.

Das Tribromid löst sich in Aceton sehr leicht mit gelbrother Farbe auf; bei gelindem Erwärmen tritt plötzlicher Farbenschlag in hellgelb ein, und nun fällt Aether farblose, seidenglänzende Blättchen von Dibrompropyltriäthylammoniumbromid aus.

$(C_3H_5Br)_2(C_2H_5)_3NBr$ . Ber. Br 62.82. Gef. Br. 62.65.

Irgend ein Unterschied in der Additionsfähigkeit von Brom und Chlor an eine Aethylenbindung in dem eingangs besprochenen Sinne konnte also nicht nachgewiesen werden.

Ich werde diese Untersuchung nach verschiedenen Richtungen weiter ausdehnen.

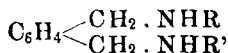
### 197. M. Scholtz: Zur Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Zur weiteren Bestätigung der bei der Einwirkung primärer aromatischer Amine auf *o*-Xylylenbromid gefundenen Gesetzmässigkeit<sup>1)</sup> habe ich den Verlauf der Reaction bei einigen weiteren, substituirten Anilinen untersucht.

Es hatte sich nach den bisherigen Beobachtungen herausgestellt, dass primäre, orthosubstituirte, aromatische Aminoverbindungen mit *o*-Xylylenbromid Derivate des Xylylendiamins:



Anilin und andere nicht orthosubstituirte Amine hingegen Derivate des Xylylenimins oder Dihydroisindols:  $C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{cases} \text{NR}$ , liefern. Ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 414 und 627.