

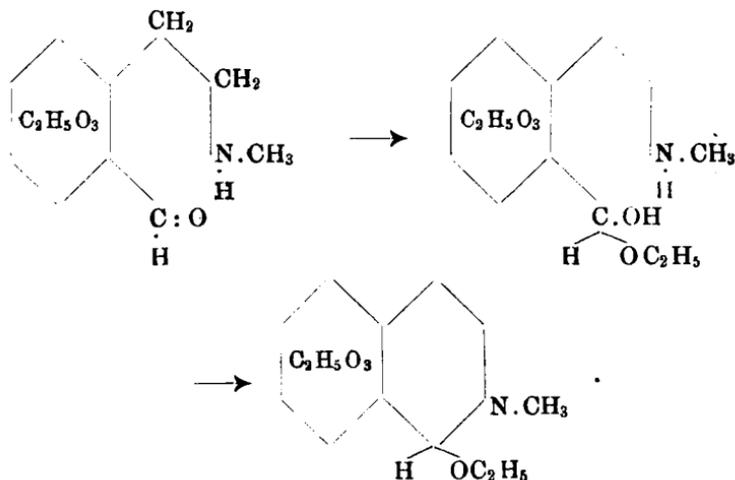
271. Hermann Decker: Ueber einige Ammonium-
verbindungen; zur Theorie der sog. Ammoniumalkoholate.

[Fünfte¹⁾ Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

Bekanntlich sind Verbindungen der aus den quaternären Ammoniumsalzen entstehenden ätherlöslichen Oxydihydrobasen mit Alkoholen verschiedentlich beschrieben worden; dieselben sind hauptsächlich durch ihre Bildungsweise beim einfachen Erwärmen mit den betreffenden Alkoholen merkwürdig. Dargestellt und analysirt sind von mehreren Autoren Reihen von Verbindungen mit homologen Alkoholen, die sich von den Basen des α -Nitro- β -bromchinolinjodmethylats²⁾ und des Phenylacridiniodmethylats, sowie vom Cotarnin³⁾ und Malachitgrün⁴⁾ ableiten. Neuerdings sind auch Alkoholate aus den Papaverinjodalkylaten gewonnen worden.

Für die Bildung dieser Verbindungen aus den Amidocarbinolen gab es bis heute keine ausreichende Erklärung; denn diejenige, die Roser für ihre Bildung aus dem Cotarnin annahm, ist nur bei der Auffassung des Cotarnins als secundär-Amidoaldehyd möglich.



Es ist diese Reaction einigermaassen verständlich bei der Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe, wenn auch nicht einzusehen ist, warum gerade deshalb dieselbe nicht schon früher mit der Imidogruppe reagirt unter Schliessung des Sechsringes. Ich habe bereits

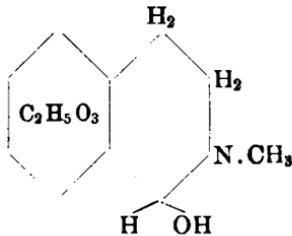
¹⁾ Diese Berichte 25, 3326.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 182, 195.

³⁾ Ann. d. Chem. 272, 221.

⁴⁾ O. Fischer, Ann. d. Chem. 206, 132.

früher darauf aufmerksam gemacht, dass dem freien Cotarnin die Formel

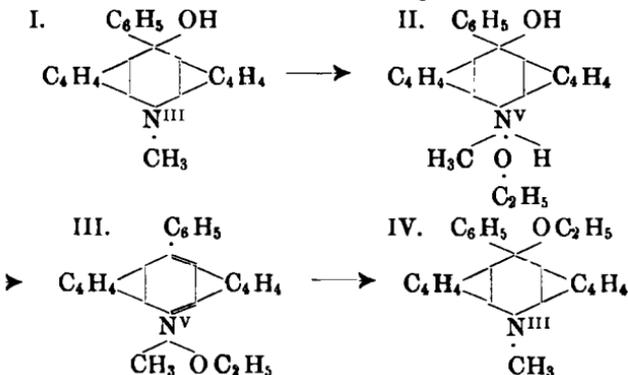


zugeschrieben werden müsse, also obige Erklärung ohne Belang wäre.

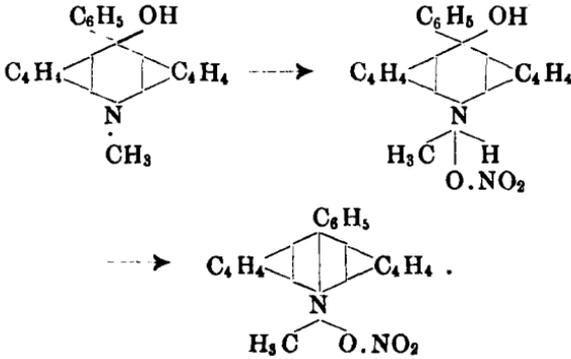
Allein auch abgesehen von diesen Formeln, wäre diese Auffassung auf die Alkoholate der Triphenylmethan- und Acridin-Reihe offenbar vollkommen unanwendbar; man muss also die Ursache der Alkoholatbildung in der Anwesenheit des tertiären dreiwertigen Stickstoffs suchen. Ich habe auch constatirt, dass Triphenylmethancarbinol durch Erwärmen mit den homologen Alkoholen der Fettreihe und mit Benzylalkohol keine Verbindungen liefert.

Eine einfache Beeinflussung durch Nachbarstellung des Stickstoffs, wie das beim Chinolin und Isochinolin der Fall ist, ist ja bei der Base aus Phenylacridinjodmethylat und aus Malachitgrün auch nicht möglich. da hier die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem Carbinolkohlenstoff gelöst ist; es ist aber derartiges um so weniger wahrscheinlich, als die tertiäre Amidogruppe doch kaum der Oxygruppe saure Eigenschaften verleihen könnte, die stark genug wären, um eine Aetherification hervorzurufen.

Ich glaube eine plausible Erklärung für diese Thatsachen gefunden zu haben, wenn ich annehme, dass sich in der alkoholischen Lösung intermediär eine leicht dissociirende Ammoniumverbindung II bildet, die sich unter Wasseraustritt in ein gleichfalls labiles Ammoniumalkoholat III umsetzt und Letzteres die öfter beobachtete Isomerisation zur Alkoxyldihydro-Verbindung IV erleidet. Für das Beispiel des Phenylacridinderivates also wie folgt:

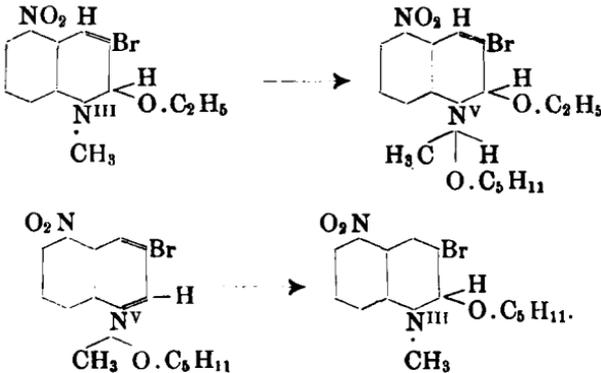


Es verlaufen diese Reactionen analog der Rückbildung der Ammoniumsalze aus den Carbinolen, z. B. des Nitrats

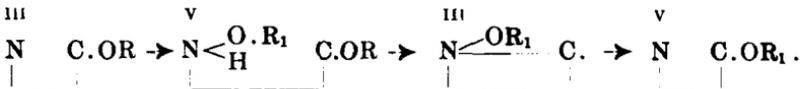


Die vierte Phase der Reaction tritt im letzteren Falle nicht ein, da die Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind.

Ich habe seinerzeit den Uebergang des eines Alkoholats in ein anderes durch Erwärmen mit einem Alkohol von anderer Zusammensetzung beschrieben; dies würde sich für die Derivate des Nitrobromchinolins wie folgt darstellen.



Die Rückverwandlung der Alkoholate in die Oxykörper unter dem Einflusse von Wasser ist ebenso zu erklären. Ueberhaupt lässt sich die Reaction allgemein so fassen



R und R₁ können Wasserstoff und Alkyle sein.

Genau ebenso lässt sich die Aetherbildung der Diazotate erklären.

Natürlich können diese Ammoniumverbindungen nicht in fester Form gewonnen werden. Die Erstere dissociirt äusserst leicht in Alkohol und Amin, die zweite deutet eigentlich nur den Weg an, den die Reaction einschlägt; in statu nascendi wird sie weiter zerlegt.

Moskau, 20. Mai 1900.

272. L. Rügheimer: Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. Juni.)

Leitet man in eine verdünnte Lösung von Nitrosophenylhydrazin, $C_6H_5.N(NO).NH_2^1)$, in trockenem Aether die Gase ein, welche sich beim Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure bilden, nachdem sie eine Röhre mit festem Kaliumnitrit passirt haben, so trübt sich die Aetherlösung bald, und es scheidet sich allmählich ein reichlicher, farbloser oder doch nur sehr schwach gefärbter Niederschlag ab. Er wurde durch Lösen in Alkohol und Fällern mit Aether gereinigt, wodurch er in Form farbloser Nadelchen erhalten werden konnte. Der Körper konnte als Diazobenzolnitrat identificirt werden. Er besass explosive Eigenschaften und färbte sich beim Liegen an der Luft allmählich braun. Beim Erwärmen mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden waren, lieferte er unter Stickstoffentwicklung Phenol neben kleinen Mengen Nitrophenol, das in reichlicherer Menge sich bildete, als der Körper mit etwas concentrirter Schwefelsäure erwärmt wurde. Mit β -Naphthol zeigte er die charakteristische Farbstoffbildung.

Ertheilt man dem Diazobenzolnitrat die Blomstrand'sche Formel, welche demselben sowohl von Bamberger als von Hantzsch zugeschrieben wird, den beiden Forschern, die sich in neuerer Zeit am eingehendsten mit der Frage nach der Constitution der Diazoverbindungen beschäftigt haben, so erscheint seine Bildung aus Nitrosophenylhydrazin als einfacher Oxydationsprocess:



¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 92.