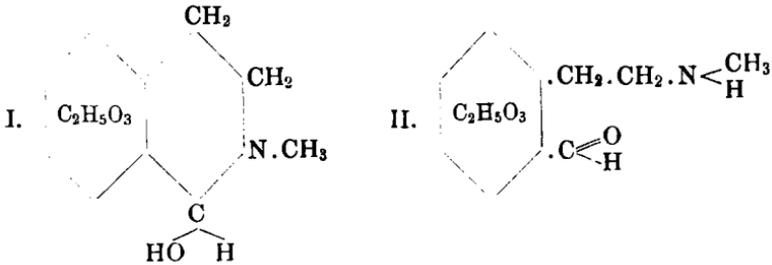


358. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.  
Zur Formel des Cotarnins.

[6. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Vor 8 Jahren<sup>1)</sup> habe ich für das freie Cotarnin die geschlossene Formel I gegenüber der offenen II vertreten:



Hantzsch und Kalb<sup>2)</sup> gelangen bei Gelegenheit der Bestimmung der Leitfähigkeit von Cotarninlösungen zur Vermuthung, dass in denselben eine Verbindung von dieser geschlossenen Formel I vorhanden wäre, welcher der neue Name »Pseudocotarnin« beigelegt wird.

Die Hypothese von Hantzsch und Kalb kann keineswegs die abnormen Leiterscheinungen erklären; auch nicht, warum das Cotarnin in wässriger Lösung eine »so starke Base ist, dass sie dann alle echten Aminbasen, auch das Diazoniumhydrat, übertrifft«. Die Existenz einer Verbindung mit offener Kette neben einer solchen mit geschlossener würde der Lösung keine stärkeren basischen Eigenschaften verleihen. Es würde auch anzunehmen sein, dass das feste Cotarnin, das durch Eindampfen der Lösungen entsteht, die Formel I haben würde.

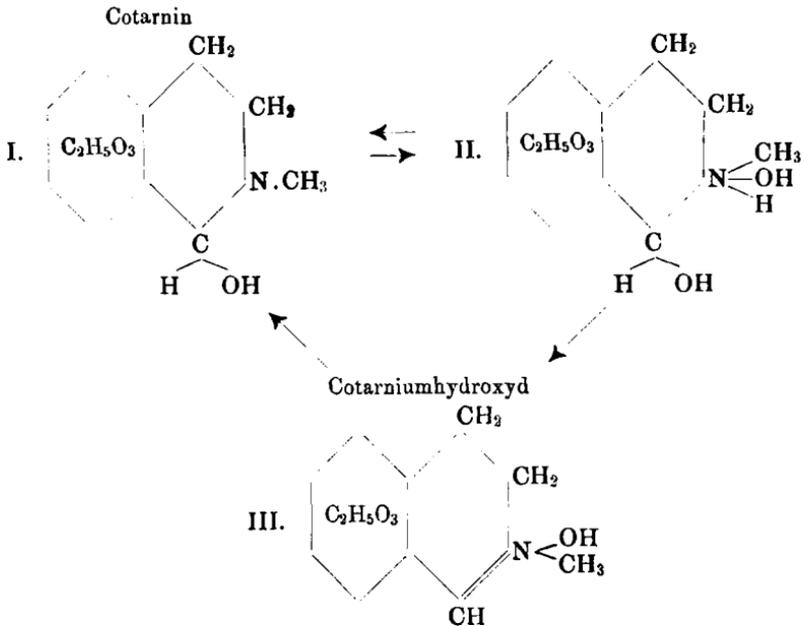
Die Erklärung der abnormen Leitfähigkeit scheint mir in ganz anderer Weise versucht werden zu müssen, nämlich durch die Isomerisation der Carbinolbase zum quaternären Ammoniumhydroxyd. In Uebereinstimmung mit den in der fünften<sup>3)</sup> Mittheilung entwickelten Anschauungen geht das Cotarnin (I) in wässriger Lösung in das entsprechende tertiäre Ammoniumhydrat (II)

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 47, 223, siehe auch Journ. der russ. chem. Gesell. 1893.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3130.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1715.

über, das sich nun in das quaternäre Ammoniumhydroxyd (III) umlagert:



Wachsende Verdünnungen begünstigen die Reaction  $\text{I} \rightarrow \text{II}$ , während Concentration, Wärme, Natronlauge und Salze  $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{I}$  beschleunigen. Dadurch enthält die Lösung verschiedene Verhältnisse von Cotarnin resp. dessen Hydrat und von Cotarniumhydroxyd, und werden die Erscheinungen, die Hantzsch und Kalb beobachteten, zur Genüge erklärt. Die Annahme der Existenz von Cotarnin in wässriger Lösung oder in fester Form mit offener Kette ist überflüssig. Ebenso ist die Existenz der Cotarnincyanide von Hantzsch und Kalb eine willkommene Stütze der geschlossenen Formel. Ich habe schon früher auf die Unwahrscheinlichkeit der offenen Amidoaldehydformel aufmerksam gemacht: falls die Condensation aus stereochemischen Gründen nicht intramolekular verlaufen könnte, würde eine Reaction zwischen zwei Molekülen stattfinden, denn die Existenz einer secundären Amidogruppe neben der Aldehydgruppe ist nicht wahrscheinlich.

Berlin, 7. Juli 1900.