

gewonnen, die bei  $198^{\circ}$  schmelzen und für die Analyse bei  $100^{\circ}$  getrocknet werden:

0.1072 g Sbst.: 0.2703 g  $\text{CO}_2$ , 0.0618 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_6)\text{N}.\text{C}_7\text{H}_7.\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Ber. C 69.01, H 6.07.

Gef. » 68.77, » 6.45.

Die wässrige Lösung des sauren oxalsauren *N*-Benzyltetrahydroisochinolins röthet Lakmuspapier deutlich.

227. E. Wedekind: Ueber zweisäurige asymmetrische Ammoniumbasen und über eine neue Stickstoffisomerie. (XIII. Mittheilung<sup>1)</sup> über das fünfwerthige Stickstoffatom. [Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.] (Eingegangen am 2. April 1903.)

Seit der Auffindung der beiden isomeren Salzreihen des Benzylallylphenylmethylammoniumhydroxyds,  $(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N}.\text{Hlg}^2)$ , welche sich ergeben durch Combination von Jodallyl mit Benzylmethylanilin bzw. von Jodbenzyl mit Methylallylanilin einerseits, sowie durch Addition von Jodmethyl an Benzylallylanilin andererseits, ist es mir nicht gelungen, weitere Beispiele für diese eigenthümliche Isomerie zu finden, trotzdem unter den verschiedenartigsten Basen bzw. deren quartären Combinationen nach solchen gesucht wurde. In Gemeinschaft mit Hrn. F. Oberheide habe ich zwar neuerdings eine Andeutung für eine derartige Isomerie bei den entsprechenden asymmetrischen Ortho-Tolylammoniumsalzen gefunden, worüber demnächst berichtet werden soll; indessen lehren die zahlreichen sonstigen negativen Versuche<sup>3)</sup> unter scheinbar sehr günstigen Bedingungen, dass die Aussicht, isomere einwerthige Ammoniumsalze aufzufinden, eine sehr geringe ist.

Da somit das Auftreten von inactiven Isomeren bei Verbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom — abgesehen von seiner Seltenheit — von besonderen, noch unbekanntem Factoren abzuhängen scheint, so habe ich mich nunmehr der Untersuchung von zweisäurigen asymmetrischen Ammoniumbasen zugewandt, in der Hoffnung,

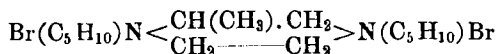
<sup>1)</sup> Frühere Mittheilungen, vergl. Fussnote 1 auf S. 1158.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 517, 3561 ff. [1899]; vergl. auch Hantzsch und Horn, diese Berichte 35, 883 [1902].

<sup>3)</sup> Vergl. auch die vorstehende Mittheilung von E. Wedekind und R. Oechslen.

hier ein fruchtbareres Arbeitsfeld und vor allen Dingen eine Gesetzmässigkeit zu finden.

Versuche in dieser Richtung liegen bisher nur von O. Aschan vor, welcher in einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> über zwei verschiedene quartäre Bromide von der gemeinsamen Formel



berichtet; dieselben entstehen, wenn man einerseits *N,N*-Aethylen-dipiperidid mit Propylenbromid und andererseits das durch Einwirkung von Propylenbromid auf Piperidin darstellbare *N,N*-Propylen-dipiperidid,  $(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})$ , mit Aethylenbromid umsetzt. Die beiden Salze liessen sich bisher nicht in einander umwandeln; nähere Angaben über ihre Eigenschaften und den Charakter der Isomerie sind bisher nicht bekannt geworden.

Ein weiterer, ebenfalls von O. Aschan<sup>2)</sup> angedeuteter Versuch bezweckte die Darstellung einer weinsäureartig zusammengesetzten Verbindung mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen, und galt der Frage, ob dieselbe in formeller Analogie mit Körpern vom Weinsäure- bzw. Dialkyladipinsäure-Typus in zwei inactiven Formen auftritt. Die Einwirkung von Methyljodid auf Aethylen-dipiperidid, welche zu einem derartigen Salz führt, schien in der That zwei verschiedene Körper zu liefern, die — durch fractionirte Krystallisation getrennt — sich um 3° im Schmelzpunkt unterschieden. Da dieses Resultat, wenn es sich durch die in Aussicht gestellte weitere Untersuchung bestätigt hätte, nicht mit den weiter unten mitzutheilenden eigenen Untersuchungen harmonirt hätte, so bat ich Hrn. Aschan um nähere Mittheilungen über diesen Gegenstand; derselbe hat mir daraufhin folgende Angaben freundlichst zur Verfügung gestellt, mit der Bitte, um gelegentliche Veröffentlichung: »Bei weiterem Umkrystallisiren der einzelnen Fractionen des oben erwähnten Aethylen-dipiperididjodmethylats erhält man identische Producte, was durch eine eingehende krystallographische Untersuchung festgestellt worden ist; eine Stereoisomerie, wie sie anfangs vermuthet wurde, lässt sich also thatsächlich nicht constatiren. Ebenso bildet sich bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Aethylen-dipiperidid nur ein einziges Product«<sup>3)</sup>.

Da die citirten Piperidiniumsalze vom Typus  $\text{N}(\text{R} \cdot \text{R})(\text{R}_1 \cdot \text{R}_2) \cdot \text{Hlg}$  sind, also nicht eine so vollständige Asymmetrie aufweisen, wie die von mir studirten asymmetrischen Ammoniumsalze, so habe ich, um dem Problem näher zu kommen, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. R.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 988 [1899].    <sup>2)</sup> l. c. 993.

<sup>3)</sup> Eingehende Mittheilungen hat Hr. Aschan nach Abschluss der diesbezüglichen Arbeiten in Aussicht gestellt.

Oechslen zweiwerthige asymmetrische Ammoniumsalze der Tetrahydrochinolin- und der Tetrahydroisochinolin-Reihe darstellt, und zunächst auf ihre Einheitlichkeit hin untersucht.

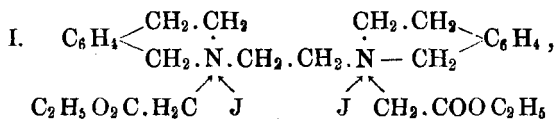
Durch Addition von Aethylenjodid an *N*-Methyltetrahydrochinolin (Kaïrolin) entsteht das wohlcharakterisirte Aethylendikaïroliniumjodid,  $C_2H_4[(C_6H_4:C_3H_6)N.CH_3]_2J_2$ , vom Zersetzungspunkt 164—165°, welches sich durch fractionirte Krystallisation nicht zerlegen lässt.

Als ebenso einheitlich erwies sich die Combination von Aethylenjodid mit Tetrahydroisochinolino-*N*-essigsäureäthylester,  $C_2H_4[i-(C_6H_4:C_3H_6)N(CH_2.CO_2C_2H_5)]_2J_2$ , ein beständiges und schön krystallisirendes, zweifach asymmetrisches Ammoniumsalz.

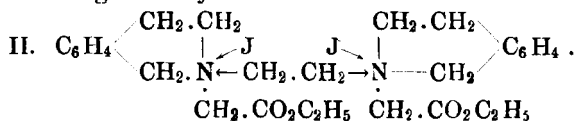
In Uebereinstimmung mit den Aschan'schen Versuchen scheint also die Erzeugung von zwei asymmetrischen Stickstoffatomen in derselben Molekel nicht Veranlassung zu geben zu gleichzeitigem Auftreten von Stereoisomeren, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs (vergl. die analog constituirten, stereoisomeren  $\alpha,\alpha$ -Dialkyladipinsäuren,  $C_2H_4[CH(R).COOH]_2$ ).

Da es nun aber doch denkbar war, dass diese zweisäurigen asymmetrischen Ammoniumsalze bei der Darstellung auf verschiedenem Wege in isomeren Formen erhältlich wären, so wurden dieselben auch durch Addition von Jodalkyl bezw. Jodessigester an die betreffenden Aethylenditetrahydrochinolide aufgebaut<sup>1)</sup>.

Für die zweite Synthese des Aethylendi-tetrahydroisocholiniumjodid-essigsäureesters wurde zunächst das bisher unbekannte Aethylendi-tetrahydroisochinolid,  $C_2H_4(i-C_6H_4:C_3H_5:N)_2$ , durch Umsetzung von Aethylenbromid (1 Mol.) mit Tetrahydroisochinolin (2 Mol.) gewonnen. Wird nun diese Aethylenbase mit einem Ueberschuss von Jodessigester (mehr als 2 Mol.) gelinde erwärmt, so erhält man ein entsprechend dem Schema:

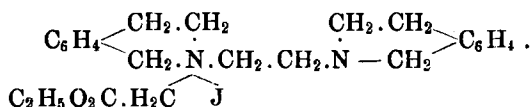


gebildetes Jodid, welches denselben Halogengehalt hat, wie das oben erwähnte Product der Einwirkung von Aethylenjodid auf Tetrahydroisochinolino-*N*-essigsäureäthylester:



<sup>1)</sup> Eine kurze vorläufige Mittheilung über diese Versuche wurde schon in den Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 134, 1356 ff. [1902] veröffentlicht.

Während das Product II sehr stabil ist und relativ hoch schmilzt (bei 169°), ist das isomere, nach I erhaltene Salz so unbeständig, dass es schon durch die Sonnenwärme und durch lauwarmes Wasser zersetzt wird, und wenig oberhalb 50° unter starkem Schäumen und unter Abspaltung von 1 Mol. Jodessigester schmilzt. Es lässt sich nicht einmal ohne Zersetzung umkrystallisiren: man erhält statt des ursprünglichen Productes ein Jodid, welches sich der Analyse zur Folge als das Monoadditionsproduct mit nur einem pentavalenten Stickstoffatom erweist:



Dieses beständige Salz bildet sich äusserst leicht aus dem labilen Product I, während das stabile Isomere II auch beim Schmelzen unverändert bleibt und dabei nicht im Geringsten nach Jodessigester riecht.

Eine Umlagerung des labilen Isomeren liess sich in Folge dieser Eigenschaften nicht durchführen.

Auch das Aethylendi-kaïroliniumjodid,  $\text{C}_2\text{H}_4[(\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_6)\text{N} \cdot \text{CH}_3]_2 \cdot \text{J}_2$ , (s. o.) wurde auf dem zweiten möglichen Wege, nämlich durch Addition von 2 Mol. Methyljodid an Aethylendi-tetrahydrochinolid,  $\text{C}_2\text{H}_4[(\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_6)\text{N}]$ , dargestellt; das so erhaltene Jodid ist ebenfalls verschieden von dem Einwirkungsproduct von Aethylenjodid auf *N*-Methyltetrahydrochinolin. Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser Ammoniumsalze soll später im Zusammenhang mit einem dritten Paar isomerer Jodide, welche sich vom *N*-Aethyltetrahydroisochinolin ableiten, berichtet werden.

Ueber die Natur dieser neuen Isomerie und etwa aus derselben sich ergebende Schlussfolgerungen möchten wir uns nicht eher aussprechen, als bis eine Reihe von Beispielen gefunden und eingehend untersucht ist; vor allem gilt es, ein Paar zu finden, in welchem das labile Isomere einen höheren Grad von Beständigkeit besitzt als in dem vorliegenden Fall, sodass Umlagerungsversuche, Darstellung von Salzen mit anderen Säuren, von Doppelsalzen etc. möglich sind. Nur auf eins sei jetzt hingewiesen, auf das unterschiedliche Verhalten dieser Verbindungen mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen gegenüber solchen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen; während Letztere durch Substitution zu Stande kommen, wobei die beiden Isomeren gleichzeitig auftreten, entstehen die asymmetrischen Stickstoffatome durch Addition und scheinen erst bei der Herstellung auf verschiedenem Wege zu getrennten isomeren Formen zu führen. Dazu kommt noch der relativ grosse Unterschied in der Stabilität der beiden

Körperklassen, sodass die Analogie zwischen zweiwertigen asymmetrischen Stickstoff- und Kohlenstoff-Verbindungen als eine ziemlich unvollkommene zu bezeichnen ist.

Zu prüfen bleibt endlich noch die interessante Frage, welches der beiden isomeren Salze in die optischen Antipoden zerlegbar ist, d. h. welche Form dem Traubensäure-, und welche dem Mesoweinsäure-Typus entspricht.

Im Folgenden seien die wichtigsten Angaben über Darstellung und Eigenschaften der beiden Aethylendi-tetrahydroisochinolinumjodidessigsäureäthylester nach Versuchen von Hrn. R. Oechslen kurz mitgetheilt:

Stabiles Salz. — 1 Mol.-Gew. reines Aethylenjodid wird unter gelindem Erwärmen in 2 Mol.-Gew. Tetrahydroisochinolino-*N*-essigsäureäthylester<sup>1)</sup> aufgelöst; nach etwa 8 Tagen hat sich eine zähe, schwärzliche Masse gebildet, welche durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Alkohol hübsche, gelblich gefärbte Kryställchen liefert, die bei 168—169° schmelzen. Durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol-Aether erhält man fast farblose, mikroskopische Täfelchen, die bei derselben Temperatur schmelzen und bei 100° getrocknet werden können.

0.1369 g Sbst.: 0.0901 g AgJ.

$C_{28}H_{38}O_4N_2J_2$ . Ber. J 35.28. Gef. J 35.56.

Dieses Salz ist relativ beständig und spaltet beim Schmelzen reinen Jodessigester ab. Versuche, durch fractionirte Krystallisation ein etwa vorhandenes Isomeres zu fassen, waren stets ergebnislos.

Labiles Salz. — Das zur Herstellung dieser Combination erforderliche

Aethylendi-tetrahydroisochinolid,  $C_2H_4[(i.C_6H_4:C_3H_6)N]_2$ , wurde durch Vermischen von 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Tetrahydroisochinolin gewonnen; nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hat sich eine zähe, rothbraune Masse gebildet, die ohne weiteres in möglichst wenig Alkohol gelöst wird, worauf man mit Natronlauge übersättigt und einige Male ausäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein dunkel gefärbter Syrup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Rohbase wird in Ligroin gelöst und mit Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum über Paraffin scheiden sich hübsche, rhomboëdrische, schwach gelb gefärbte Krystalle ab, die bei 95—96° schmelzen.

<sup>1)</sup> Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser Tertiärbase vergl. die vorstehende Mittheilung von E. Wedekind und R. Oechslen.

0.1021 g Sbst.: 0.3066 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.19, H 8.22.

Gef. » 81.9, » 8.6.

Einwirkung von Jodessigsäureäthylester auf Aethylen-di-tetrahydroisochinolid. Löst man 1 Mol.-Gew. der Base in 2 Mol.-Gew. des Esters unter vorsichtigem, gelindem Erwärmen auf, so erstarrt die Mischung beim Erkalten zu einer zähen Masse, welche jedoch beim Durchkneten mit absolutem Aether krystallinisch wird und ein gegen 50° schmelzendes, gelbliches Krystallpulver liefert. Versucht man, dasselbe durch Lösen in Essigester und Fällen mit Ligroïn zu reinigen, so erhält man allerdings farblose, mikroskopische Kryställchen, dieselben schmelzen aber nunmehr bei 158—159° und haben der Analyse zur Folge einen Jodgehalt, welcher dem Monoadditionsproduct C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[(i-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)N]<sub>2</sub> (J. CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) entspricht:

0.177 g Sbst.: 0.0839 g AgJ.

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. J 25.1. Gef. J 25.61.

Dieser Aethylendi-tetrahydroisochinolinium-monojodid-essigsäureäthylester ist ein relativ beständiges Salz.

Zur Isolirung des gewünschten Diadditionsproductes wurde folgendes Verfahren befolgt: 1 Mol.-Gew. Aethylen-di-tetrahydroisochinolid wurde mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Jodessigester in ein Rohr eingeschmolzen und 1½—2 Stdn. auf 40—50° erwärmt; nach dem völligen Erkalten wurde die bräunliche Masse mit Aether gut durchgeknetet, wodurch dieselbe wieder in ein gelbliches Krystallpulver verwandelt wurde. Dieses wurde sofort abgesaugt, bis zum völligen Verschwinden des Jodessigestergeruches gründlich mit absolutem Aether gewaschen und im Vacuum unter Abschluss von Licht und Wärme bis zum constanten Gewicht getrocknet. Dieses hellgelb gefärbte Jodid ist geruchlos und schmilzt zwischen 51 und 53° unter Dunkel-färbung und starkem Schäumen; hierbei wird Jodessigester abgespalten — an den unerträglichsten, zu Thränen reizenden Dämpfen leicht erkennbar —, und es hinterbleibt das oben beschriebene Monoadditionsproduct vom Schmp. 158—159°. Auch beim Kochen mit Wasser tritt starker Jodessigestergeruch auf, unter Abscheidung des Monoadditionsproductes. Da sich das labile, primäre Salz, wie schon erwähnt, nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt, so musste die Jodbestimmung mit dem Rohproduct ausgeführt werden. Eine scharfe Uebereinstimmung mit der berechneten Zahl konnte somit nicht erwartet werden; das nachfolgende Resultat lässt aber doch keinen Zweifel darüber, dass das gesuchte Diadditionsproduct vorliegt:

0.2526 g Sbst.: 0.1602 g AgJ.

C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. J 35.28. Gef. J 34.27.

Das frisch gewonnene Salz ist trocken und geruchlos, verschmiert aber oberflächlich beim Liegen im Präparatenglas nach einem Tage und ist so unbeständig, dass es schon am Sonnenlicht in kurzer Zeit zersetzt wird. Beim Krystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man ebenso wie aus Essigester, ausschliesslich das Monoadditionsproduct. In kaltem Chloroform löst sich zwar das primäre Salz leicht auf, beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt aber ein bräunliches, nicht krystallisirbares Oel, das etwas nach Jodessigester riecht.

Der labile Aethylendi-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäureäthylester existirt also nur bei Temperaturen unter 50° und wie es scheint, auch nur im ungelösten Zustande, da die Auflösung mit mehr oder minder grosser Dissociation verbunden ist.

## 228. H. Decker und H. Engler: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[Zwölfte Mittheilung <sup>1)</sup>.]

(Eingeg. am 23. März 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald)

Die Umlagerung der Cyclammoniumhydroxyde in die isomeren Oxydihydrocyclamine scheint bei einigen Amino- und Oxy-Derivaten derselben nicht in normaler Weise einzutreten. Aus den Literaturangaben über die verschiedenen, hierher gehörenden Verbindungen lässt sich ersehen, dass sich in einigen Fällen beständige, betainartige, vom Ammoniumtypus sich ableitende Anhydride bilden, in denen die Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff zum Kohlenstoff nicht mehr stattfindet. In denselben wird jetzt allgemein die Brückenbindung des Sauerstoffs angenommen. Daneben sind andererseits Verbindungen bekannt, die sich von stellungsisomeren Oxyderivaten ableiten, dieselbe Zusammensetzung, aber durchaus abweichende Eigenschaften zeigen, und in denen der Eine <sup>2)</sup> von uns die Ketonbindung des Sauerstoffs, gegenüber der hauptsächlich von O. Fischer auch in diesen Fällen gebrauchten Brückenbindung vertheidigt hat.

Wir haben nun direct die Eigenschaften zweier solcher Isomeren, des sich von 2-Oxychinolin ableitenden 1-Methyl-2-Chinolons <sup>3)</sup> und des von 6-Oxychinolin sich ableitenden, von Claus und Ho-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2588 [1902].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 62, 266. Zur Constitution der Pyridone etc.

<sup>3)</sup> 2-Keto-1-Methyl-1.2-Dihydrochinolins.