

640. E. Wedekind: Ueber die Aethyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniumjodide.

(XIV. Mittheilung¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.)

(Eingeg. am 2. Nov. 1903, mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. W. Marekwald.)

Nachdem die Darstellung der Halogensalze des Phenyl-allyl-methyl-benzyl-ammoniums, $(C_6H_5)(C_3H_7)(CH_3)(C_7H_7)N.OH$, auf drei verschiedenen Wegen ergeben hatte, dass die Addition von Halogenallyl an Methylbenzylanilin, sowie von Halogenbenzyl an Methylallylanilin zu identischen Salzen führt, während die Einwirkung von Halogenmethyl auf Benzylallylanilin²⁾ von dem Ersteren verschiedene und zwar isomere Salze liefert, lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, wie diese Erscheinung durch eine geeignete Variation der vier unter sich verschiedenen Kohlenwasserstoffreste beeinflusst wird. Wenn die neue Isomerie sterischer Natur war, also auf einer verschiedenen räumlichen Anordnung der Radicale beruhte, so war zu erwarten, dass

¹⁾ Frühere Mittheilungen, diese Berichte **32**, 511 ff., 517 ff., 1409, 3561 ff. [1899]; **34**, 3898 ff. [1901]; **35**, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; **36**, 1158 ff., 1163 ff. [1903]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. **318**, 90 ff. [1901] und Zeitschr. für physikal. Chem. **45**, 235 ff. [1903].

²⁾ In Bezug auf diese Base — das Ausgangsmaterial für die β -Salze — sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass ich bei einer späteren Darstellung den Siedepunkt des Benzylallylanilins, welches aus reinstem Allylanilin und Benzyljodid in der Kälte gewonnen war, zu 184—186° bei 15 mm Druck fand. (Mein früheres Präparat, das durch Erhitzen von Allylanilin und Benzylchlorid auf 100° hergestellt war, sott von 215—225° unter 42 mm Druck). Hantzsch und Horn fanden den Siedepunkt des Benzylallylanilins zu 178° bei 14 mm Druck (diese Berichte **35**, 885 [1902]). Der Siedepunkt dieser Base hängt offenbar sehr von der Reinheit des verwandten Allylanilins ab; Letzteres stellte ich durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriumformanilid dar: die durch Verseifung des Allylformanilids erhaltene Base zeigt meistens noch einen ziemlich grossen Siedeintervall (10—15°). Durch Ueberführung in die Nitroverbindung und Rückwärtsspaltung der Letzteren erhält man endlich ein reines, constant siedendes Präparat (Sdp. 217—219° bei 736 mm Druck). Wässrige Lösungen des Nitrats dieses Allylanilins — wie auch des daraus gewonnenen Benzylallylanilins — entfärben sowohl Bromwasser als auch verdünnte Permanganatlösungen. Aus concentrirten, salzsauren Lösungen des Allylanilins fällt Platinchlorid braungelbe Krystalle des Chloroplatinats, die sich beim Kochen mit Wasser dunkel oder schwarz färben. Die Einwirkung von Benzyljodid (1 Mol.) auf Allylanilin (1 Mol.) geht bei Zimmertemperatur und unter merklicher Wärmeentbindung vor sich und ist der Verwendung, von Benzylchlorid vorzuziehen.

bei Vergrößerung der Letzteren die Isomerie erhalten bleibt bzw. erweitert wird, während bei Verringerung der Radicale (kleineres Molekulargewicht) ein Verschwinden derselben oder doch eine bedeutend geringere Stabilität der einen Modification voranzusehen war. Das erste dieser beiden Probleme liess sich experimentell nicht verwirklichen, denn die Einführung von »Aethyl« statt »Methyl« in oben genannte asymmetrische Base gelingt, wie ich schon an anderem Orte¹⁾ mittheilte, nur auf einem Wege: das Phenyl allyl-äthyl-benzylammoniumjodid, $(C_6H_5)(C_3H_5)(C_2H_5)(C_7H_7)N.J$ (Zersp. 110—112^o) ist nur durch Addition von Jodbenzyl an Allyläthylanilin zugänglich; die Einwirkung von Jodallyl auf Aethylbenzylanilin liefert erst nach mehreren Wochen eine verhältnissmässig geringe Menge eines dunkelbraunen Harzes, das nicht zur Krystallisation gebracht werden kann, während eine Mischung von Jodäthyl und Benzylallylanilin selbst nach monatelangem Stehen nur Spuren eines amorphen Niederschlages ergibt. Dass hier isomere Salze vorliegen, ist höchst wahrscheinlich, aber experimentell leider nicht zu beweisen.

Die zweite, oben angedeutete Aufgabe — Darstellung von niederen Homologen des Phenyl-allyl-methyl benzyl ammoniums — gestaltete sich bei der Durchführung wesentlich einfacher; es wurde zunächst das Radical $.CH_2.C_6H_5$ durch $.CH_2.CH_3$ ersetzt: das Aethyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniumjodid konnte auf drei verschiedenen Wegen dargestellt werden:

- 1) durch Combination von Jodallyl mit Methyläthylanilin $\longrightarrow J(C_3H_5).N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)$,
- 2) durch Combination von Jodmethyl mit Allyläthylanilin, $\longrightarrow J(CH_3).N(C_2H_5)(C_3H_5)(C_6H_5)$,
- 3) durch Combination von Jodäthyl mit Allylmethyl-anilin, $\longrightarrow J(C_2H_5).N(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)$.

Nur auf dem ersten Wege gelangt man direct zu einem krystallisirten Jodid; die beiden anderen Combinationen liefern zunächst amorphe Producte, welche sich durch mechanische Einflüsse sowie durch Umkrystallisiren aus Chloroform in dasselbe krystallinische Salz verwandeln lassen, welches direct durch Vereinigung von Allyljodid mit Methyläthylanilin entsteht. Die Chloroplatinate der drei Combinationen sind identisch.

Es liegen also hier anscheinend zwei verschiedene Modificationen von Salzen der asymmetrischen Basen $N(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_5)OH$, vor, die eine stabil und krystallisirt, die andere labil und amorph. Ob man dieselbe als eine wirkliche Isomere betrachten darf, mag

¹⁾ Ann. d. Chem. 318, 96 [1901].

vorläufig umsomehr dahingestellt bleiben, als die Eigenschaften der amorphen Formen eine gesonderte Untersuchung der Letzteren nicht zulassen.

Jedenfalls sind die Existenzbedingungen für stabile Isomere, wie in der Benzylreihe, hier nicht gegeben; dass diese Thatsache nicht ausschliesslich auf das kleinere Gruppengewicht bzw. die geringere Raumerfüllung zurückzuführen ist, hat sich aus Untersuchungen in der *p*-Toluidinreihe ergeben, deren unerwartete Ergebnisse demnächst veröffentlicht werden sollen.

Die einzige Analogie mit den Salzen des Benzyl-allyl-methylphenyl-ammoniums ist der auch hier vorhandene Isomorphismus zwischen Jodid und Bromid der asymmetrischen Base; die rhombischen Krystalle dieser Salze weisen hemiëdrische Flächen auf.

Experimentelles.

Methyl-äthyl-anilin und Allyljodid.

Eine Mischung von 9.8 g Methyläthylanilin und 12.1 g Allyljodid trübt sich in kurzer Zeit unter Ausscheidung eines krystallinischen Productes, das in 1—2 Tagen das Gefäss vollständig erfüllt.

Die Krystalle werden in mässig warmem Chloroform gelöst, worauf sich nach einiger Zeit prächtig glänzende Tafeln, die dem rhombischen System angehören, ausscheiden; durch Zugabe von Benzol kann das quartäre Jodid vollständig ausgefällt werden. Das Jodid enthält auf Grund der Analyse 1 Mol. Krystall Chloroform, das sich in Folge der hygroskopischen Eigenschaften der Substanz nicht direct bestimmen lässt; zur Analyse wurde kurze Zeit im Exsiccator getrocknet.

0.2016 g Sbst.: 4.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat. — 0.25 g Sbst.: 6.0 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Silbernitrat.

$C_{12}H_{12}NJ + CHCl_3$. Ber. J 30.12. Gef. J 29.91, 30.48.

Das Jodid ist leicht löslich in Alkohol, Wasser und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Aether; beim Kochen mit Wasser ist das Entweichen des Krystallchloroforms am Geruch zu erkennen. Die Krystalle sind hygroskopisch, werden an der Luft bald trübe und zerfliesslich und zeigen einen unscharfen Schmp. (75—80°). Frisch bereitet sind die Krystalle indessen messbar, und zwar weisen dieselben hemiëdrische¹⁾ Flächen auf, wie aus nachstehenden Daten

¹⁾ Dieses ist der vierte Fall von Hemiëdrie unter den von mir dargestellten asymmetrischen Ammoniumsalzen; der erste war das Piperidiniumessigsäureoxyhydrat (diese Berichte 32, 724), der zweite das Methylallylanilinpikrat (diese Berichte 32, 1410 [1899]), der dritte das β -Benzylallylmethylphenylammoniumbromid (diese Berichte 32, 3566 [1899]).

hervorgeht, die ich wiederum dem Entgegenkommen des Hrn. Dr. A. Fock verdanke:

Krystallsystem: rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.9115 : 1 : 0.7208.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $q = \{011\} \tilde{P} \infty$ und $o = k$
 $\{111\} \overset{P}{2}$.

Die stark hygroskopischen und deshalb schwer messbaren Krystalle sind meist kurz prismatisch nach der Verticalaxe und etwa bis zu 8 mm gross. Vielfach herrscht wohl auch die Form $q \{011\}$ vor, oder eine Fläche von $q \{011\}$ und eine Fläche von $m \{110\}$, sodass die Individuen eine verzernte Ausbildung erhalten. Die Form $o \{111\}$ tritt an den allseitig ausgebildeten Krystallen stets nur mit der Hälfte der Flächen auf, sodass auf Hemiëdrie zu schliessen ist.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 84^\circ 42'$		—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 71^\circ 34'$		—
$q : m = (011) : (110) = 66^\circ 45'$		66° 48'
$o : m = (111) : (110) = 42^\circ 55'$		43° 4'
$o : m = (111) : (\bar{1}\bar{1}0) = 86^\circ 10'$		86° 8'
$o : q = (111) : (011) = 32^\circ 28'$		32° 41'
$o : q = (111) : (0\bar{1}\bar{1}) = 74^\circ 50'$		74° 34'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = $\{001\}$.

Erste Mittellinie = Axe a .

Durch die Prismenflächen tritt je eine optische Achse aus, und zwar am Rande des Gesichtsfeldes in der Richtung zur Axe a .

Durch Schütteln der wässrigen Lösung des Jodids mit überschüssigem Silberoxyd erhält man die freie Ammoniumbase, deren Lösung, mit Salzsäure neutralisirt, auf Zugabe von Platinchlorid ein schönes Chloroplatinat fallen lässt, das aus viel siedendem Wasser in langen, röthlich-gelben Nadeln anschießt, die} etwas oberhalb 182° schmelzen.

0.142 g Subst.: 4.8 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{24}H_{36}N_2PtCl_6$. Ber. N 3.7. Gef. N 3.89.

Auch das Chloroaurat kann aus siedendem Wasser in schönen, goldgelben Krystallen erhalten werden.

Allyl-äthyl-anilin und Methyljodid.

Ein Gemisch von äquimolekularen Mengen Allyl-äthyl-anilin und Jodmethyl scheidet bei Zimmertemperatur erst nach mehreren Tagen einen durchsichtigen, amorphen Niederschlag ab, der nicht ohne weiteres in die krystallinische Modification übergeht. Reibt man aber das

klare, dicke Oel nach wiederholtem Auswaschen mit Aether mittels eines scharfen Spatels kräftig an, bringt es hierauf für einige Zeit in einen Exsiccator und reibt dann nochmals mit wenig kaltem Chloroform an, so verwandelt es sich plötzlich in ein glitzerndes, krystallinisches Pulver, das, aus heissem Chloroform umkrystallisirt, die schönen charakteristischen, rhombischen Tafeln der Combination »Methyläthylanilin und Allyljodid« zeigt; dieselben schmelzen ebenfalls zwischen 75—80° und enthalten 1 Mol. Krystall-Chloroform.

0.179 g Sbst.: 4.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat.

$C_{12}H_{12}NJ + CHCl_3$. Ber. J 30.12. Gef. J 30.5.

Aus diesem Jodid lässt sich dasselbe Chloroplatinat gewinnen, welches durch Vermittelung der Combination Methyläthylanilin und Allyljodid erhalten wurde; es schmilzt ebenfalls oberhalb 182°.

0.1669 g Sbst.: 6.0 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{24}H_{36}N_2PtCl_6$. Ber. N 3.7. Gef. N 4.14.

Die krystalloptische Untersuchung des auf den geschilderten beiden Wegen dargestellten Chloroplatinates hat die Identität beider Salze bestätigt:

»Die beiden Präparate bestehen aus feinen Prismen, die bis zu 4 mm lang und $\frac{1}{5}$ mm dick sind und sich nach jeglicher Richtung hin als identisch erweisen. Der Prismenwinkel beträgt 84° 30', und die Auslöschungsrichtungen des Lichtes liegen parallel und senkrecht zu den Kanten. Da weitere Formen als das Prisma nicht aufgefunden werden konnten, so bleibt es zweifelhaft, ob die Krystalle rhombisch sind oder monoklin und nach der Symmetrieaxe verlängert.«

Allyl-methyl-anilin und Aethyljodid.

Eine Mischung von 7.3 g Allylmethylanilin und 7.8 g Aethyljodid liefert erst nach mehreren Tagen eine ganz geringe Menge eines amorphen, durchsichtigen Niederschlages, welcher aber durch Anreiben mit Chloroform und Umkrystallisiren unschwer in die krystallinische Modification, welche direct aus Aethylmethylanilin und Allyljodid entsteht, verwandelt werden kann.

0.2772 g Sbst.: 6.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat.

$C_{12}H_{18}NJ + CHCl_3$. Ber. J 30.12. Gef. J 30.24.

Die Krystalle schmelzen bei 75—78° (im zugeschmolzenen Röhrchen) und zeigen alle Eigenschaften der beiden oben beschriebenen Combinationen; insbesondere konnte die krystallographische Identität der drei Präparate von verschiedener Herkunft festgestellt werden.

Auch das aus diesem Jodid erhaltliche Chloroplatinat ist identisch mit den Platindoppelsalzen aus den beiden ersten Combinationen.

Aethyl-methyl-anilin und Allylbromid.

(Nach Versuchen von Hrn. Dr. F. Oberheide.)

Bromallyl reagirt mit der tertiären Base langsamer als Jodallyl; auch ist das gebildete Salz wegen seiner stark hygroskopischen Eigenschaften schwieriger rein darzustellen. Durch Lösen in Chloroform und durch vorsichtige Zugabe von gut getrocknetem Benzol kann man das gewünschte

Allyl-methyl-äthyl-phenyl-ammoniumbromid

indessen in farblosen Kryställchen vom Zersetzungspunkt 140° gewinnen.

Im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, enthält das Salz $\frac{1}{2}$ Mol. Chloroform.

0.2075 g Sbst.: 6.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat.

$C_{12}H_{18}NBr + \frac{1}{2}CHCl_3$. Ber. Br 25.3. Gef. Br 25.2.

Erwärmt man das Bromid einige Zeit auf 70° , so geht das Krystallechloroform fort, und das Gewicht wird von neuem constant.

0.0736 g Sbst.: 2.88 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silbernitrat.

$C_{12}H_{18}NBr$. Ber. Br 31.2. Gef. Br 31.3.

Die Krystalle sind, wenn man schnell arbeitet, messbar; Hr. Dr. Fock konnte feststellen, dass dieselben dem rhombischen System (sphenoidisch-hemiëdrisch) angehören und mit dem oben beschriebenen Jodid des Allyl-methyl-äthyl-phenyl-ammoniums isomorph sind.

Tübingen, Chemisches Universitätslaboratorium, im October 1903.

641. E. Wedekind: Ueber die Darstellung von zweisäurigen quartären Ammoniumbasen; das Aethylen-dikairoliniumjodid.

[XV. Mittheilung¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.]

(Eingeg. am 2. Nov. 1903, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Kürzlich berichtete ich über einige von R. Oechslen auf meine Veranlassung ausgeführte Versuche²⁾, welche die Darstellung von zweisäurigen asymmetrischen Ammoniumbasen — auf zwei verschiedenen Wegen — zum Ziele hatten. Nachdem sich gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von Aethylenjodid auf Tetrahydroisochinolino-N-essigsäureäthylester einerseits und von 2 Mol. Jodessigsäureäthylester auf Aethylenditetrahydroisochinolid andererseits verschiedene Producte

¹⁾ Frühere Mittheilungen, vergl. Fussnote 1 auf S. 3791.

²⁾ Diese Berichte 36, 1163 ff. [1903].