

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.)

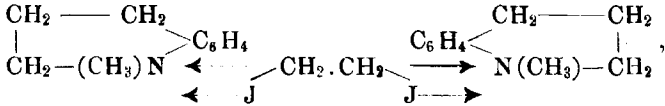
Kürzlich berichtete ich über einige von R. Oechslen auf meine Veranlassung ausgeführte Versuche²⁾, welche die Darstellung von zweisäurigen asymmetrischen Ammoniumbasen — auf zwei verschiedenen Wegen — zum Ziele hatten. Nachdem sich gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von Aethylenjodid auf Tetrahydroisochinolino-N-essigsäureäthylester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

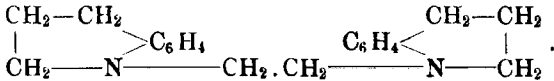
entstehen, wurde die Herstellung des leichter zugänglichen Aethylen-di-kairoliniumjodids, $C_2H_4[(C_6H_4:C_3H_6).N.CH_3]_2J_2$ — ebenfalls auf zwei Wegen — in Angriff genommen.

Dieses zweifach asymmetrische Ammoniums Salz sollte nach zwei verschiedenen Methoden zugänglich sein, einmal durch Addition von Aethylenjodid an Kairolin, entsprechend dem Schema:



und ferner durch Fixirung von 2 Mol. Jodmethyl an die beiden tertiären Stickstoffatome des

Aethylen-di-tetrahydrochinolids,



Es hat sich nunmehr — im Gegensatz zu unserer anfänglichen Vermuthung — herausgestellt, dass nur das auf dem zuletzt genannten Wege entstehende Salz der verlangten Zusammensetzung entspricht; das durch Einwirkung von Aethylenjodid auf Kairolin gebildete Jodid vom Zersetzungspunkt $164-165^\circ$ ist tertiär und nichts weiter als das Hydrojodid des *N*-Methyltetrahydrochinolins.

Es liegt hier also wieder ein Fall vor, in welchem die Einwirkung eines Alkyljodids auf eine Tertiärbase — in Folge von Schwierigkeiten zur Bildung des normalen Productes — der Hauptsache nach in einer Entziehung von Jodwasserstoff bezw. in der Bildung von Hydrojodid besteht; so ist es bei der Reaction zwischen Kairolin und Jodessigester¹⁾, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf *N*-Allyltetrahydrochinolin²⁾ u. s. w.

Trotz mannigfacher Variationen in den Versuchsbedingungen konnte ein Salz von den erwarteten Eigenschaften lediglich als Nebenproduct, und zwar stets nur in äusserst geringen Mengen, isolirt werden; dasselbe ist ein quartäres Jodid und schmilzt höher als das auf dem zweiten Wege leicht darstellbare Salz $C_2H_4[(C_6H_4:C_3H_6).N.CH_3]_2J_2$; eine Andeutung der gesuchten Isomerie liegt also thatsächlich vor, leider war aber das Material nicht ausreichend, um die ana-

¹⁾ Vergl. diese Berichte **35**, 3584 [1902].

²⁾ loc. cit. 3910; die Bildung von Hydrojodiden scheint, wie Menschutkin jüngst festgestellt hat, bei vielen Additionsreactionen von Alkyljodiden in mehr oder minder grossem Betrage einzutreten.

lytische Zusammensetzung des quartären Salzes (aus Kairolin und Aethylenjodid sicherzustellen).

Die Einwirkung eines Ueberschusses von Jodmethyl auf das noch nicht beschriebene Aethylendi-tetrahydrochinolid, $C_2H_4[(C_6H_4 : C_3H_6)N]_2$ — aus 4 Mol. Tetrahydrochinolin und 1 Mol. Aethylenbromid — führte dagegen, wie schon erwähnt, leicht zu einem Salz, das die Zusammensetzung und Eigenschaften des Aethylendikairoliniumjodids besitzt, sich jedoch in Bezug auf Schmelzpunkt, Krystallform u. s. w. von dem oben genannten Product unterscheidet; es ist durch Schwerlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, sowie durch grosse Krystallisationsfähigkeit — aus Wasser — ausgezeichnet. Durch Umsetzung mit *d*-camphersulfosaurem Silber wird ein beständiges, schön krystallisiertes Camphersulfonat erhalten, mit dessen Spaltung — durch fractionirte Krystallisation — zur Zeit Hr. John beschäftigt ist; es wird sich dann zeigen, ob die zu Grunde liegende quartäre Base mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen activirbar ist, d. h. ob sie dem Typus der Traubensäure oder demjenigen der Mesoweinsäure entspricht.

Endlich sei erwähnt, dass Versuche zur Darstellung von anderen zweisäurigen, quartären Ammoniumbasen unerwartete Schwierigkeiten ergeben haben, und zwar besonders auf dem Wege: Aethylenjodid + Tertiärbase; so führt die Einwirkung dieses Jodids auf *N*-Aethyltetrahydroisochinolin unter Gasentwicklung¹⁾ zu dem jodwasserstoffsäuren Salz der genannten Base. Auf dem umgekehrten Wege — Addition von 2 Mol. Jodäthyl an Aethylenditetrahydroisochinolid — entsteht zwar ein hochschmelzendes, schön krystallisiertes Salz, dasselbe hat aber eine abnorme Zusammensetzung. Auch die Einwirkung von Aethylenjodid auf Benzyläthylanilin führt nicht zu dem gewünschten quartären Salz; um so auffallender ist die Bildung des stabilen Aethylendi-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäureäthylesters²⁾ aus Tetrahydroisochinolino-*N*essigsäureäthylester und Aethylenjodid. Dieser von R. Oechslen ausgeführte Versuch verdient daher eine eingehende Nachprüfung, über deren Ergebniss ich demnächst berichten zu können hoffe.

Experimentelles.

Kairolin und Aethylenjodid.

Wenn man die Base portionsweise mit etwas mehr als der berechneten Menge Aethylenjodid versetzt, so löst sich Letzteres unter

¹⁾ Das Aethylenjodid zersetzt sich ausserordentlich leicht, selbst wenn es ganz farblos, also frei von Jod, ist; Aethylenbromid seinerseits ist viel beständiger, reagirt aber mit den meisten Tertiärbasen, besonders mit Kairolin, viel zu schwach.

²⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1167 [1903].

Dunkelfärbung auf; die Flüssigkeit wird ganz zähe. Bevor alles Aethylenjodid eingetragen ist, macht sich eine Gasentwicklung bemerkbar, die zwar durch Abkühlen gemässigt, aber nicht verhindert werden kann. Nach 1—2 Tagen ist die schwarz gefärbte Masse fest geworden; durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man drusige, schwarze Krystalle, die sich bei 154—156° zersetzen und einen Jodgehalt von 45.7 pCt. haben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zugabe von etwas schwefliger Säure gewinnt man schliesslich hellbraune, durch Jod nur noch schwach gefärbte, glänzende Täfelchen, die sich bei 164—165° zersetzen und nur noch einen Jodgehalt von 44.5 pCt. aufweisen. Dieses Salz ist tertiär, denn es wird schon durch kalte Natronlauge unter Abscheidung eines Oels zerlegt. Die Reinigung des Hydrojodids erfolgt am besten durch Extrahiren und Waschen mit Schwefelkohlenstoff und darauf folgendes zweimaliges Umkrystallisiren aus viel siedendem Aceton: man erhält so die charakteristischen, monoklinen Krystalle (Täfelchen oder Prismen) des jodwasserstoffsäuren Kairolins¹⁾ vom Zersetzungspunkt 167—168°, welche bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat ergaben:

0.1649 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{10}H_{14}NJ$. Ber. N 5.1. Gef. N 5.9.

Bei Anwendung von frisch aus Aether umkrystallisiertem Aethylenjodid, sowie bei vorsichtiger Kühlung, gelingt es, geringe Mengen eines Nebenproductes zu fassen; dieses wird sichtbar nach dem Umkrystallisiren aus Aceton, wenn vorher mit Schwefelkohlenstoff gut gewaschen wurde. Es hinterbleibt dann ein unlöslicher, intensiv hellgelb gefärbter Rückstand, der aus siedendem Wasser in feinen, hellgelben Nadelchen erhalten werden kann, die bei 265—266° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen (Sinterung beginnt bei 258°). Das Salz ist ein Jodid, dessen wässrige Lösung auf Zugabe von Silbernitrat Jodsilber fallen lässt und durch Natronlauge nicht verändert wird; es liegt hier also ein quartäres Jodid vor. Aus Materialmangel konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden. Mit Aethylenbromid liefert Kairolin beim Erwärmen nur eine zähe, syrupartige Masse, mit der nichts anzufangen ist.

Aethylendi-tetrahydrochinolid, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_9H_{10}$.

Die Darstellung dieser zweiwerthigen Tertiärbase stösst bei Anwendung von 2 Mol. Tetrahydrochinolin auf 1 Mol. Aethylenbromid auf Schwierigkeiten, namentlich bezüglich der Reinigung des Reactionsproductes. Man muss 4 Mol. Base auf 1 Mol. Bromid verwenden, wo-

¹⁾ Vergl. E. Wedekind und R. Oechslen, diese Berichte 35, 3584 [1902].

durch der während der Umsetzung abgespaltene Bromwasserstoff an das überschüssige Tetrahydrochinolin gebunden wird. Erwärmt man ein in diesen Verhältnissen bereitetes Gemisch während 6 Stdn. auf 100°, so erhält man eine feste Krystallmasse, die pulverisirt und wiederholt mit siedendem Aether extrahirt wird; bei Anwendung von 20 g Tetrahydrochinolin wog der Rückstand — bromwasserstoffsaurer Salz — 15 g, während theoretisch 16 g zu erwarten gewesen wären. Das ätherische Extract hinterlässt beim Verdunsten gelblich-weiße, glänzende, rautenförmige Krystalle, die bei 146—147° schmelzen, in kaltem Aether und Ligroin ziemlich schwer löslich, in warmem Alkohol dagegen leicht löslich sind; aus Letzterem erhält man schöne farblose Nadeln, die für die Analyse bei 100° getrocknet werden.

0.1347 g Subst.: 0.4055 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1915 g Subst.: 16.8 ccm N (19.8°, 730 mm).

C₂₀H₂₄N₂. Ber. C 82.19, H 8.22, N¹⁾ 9.59.

Gef. » 82.1, » 8.19, » 9.64.

Das früher beschriebene Aethylendi-tetrahydroisochinolid (Schmp. 95—96°) wird zweckmässig aus 2 Mol. Base und 1 Mol. Aethylenbromid dargestellt; bei Anwendung von 4 Mol. Tetrahydroisochinolin und 1 Mol. Bromid ist die Ausbeute schlechter und das Product unreiner.

Aethylendi-kairoliniumjodid, C₂H₄[C₈H₄:C₃H₆]N.CH₃]₂J₂,

entsteht als Di-jodmethylat des Aethylendi-tetrahydrochinolids, wenn man Letzteres mit einem Ueberschuss von Jodmethyl (3—4 Mol.) in ein Rohr einschmilzt und etwa 5 Stdn. auf 80—90° erwärmt. Das Reactionsproduct bildet eine körnige, schwach gelb gefärbte Masse, die nicht nur in Aether und Ligroin, sondern auch in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform äusserst schwer löslich ist. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser erhält man das Jodid in glänzenden, stark lichtbrechenden Nadeln, die mitunter fast farblos sind und ziemlich scharf bei 206° unter Zersetzung schmelzen.

0.1895 g Subst.: 0.318 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1075 g Subst.: 4.8 ccm N (23°, 728.5 mm). — 0.1666 g Subst.: 0.1354 g AgJ. — 0.3447 g Subst.: 0.2818 g AgJ.

C₂₂H₃₀N₂J₂. Ber. C¹⁾ 45.83, H¹⁾ 5.21, N¹⁾ 4.86, J 44.1.

Gef. » 45.76, » 5.36, » 4.85, » 43.91, 44.17.

Die wässrige Lösung des Salzes bleibt auf Zugabe von Natronlauge klar; es ist also quartär. Beim Kochen tritt indessen bald Trübung unter Abscheidung von Oeltröpfchen ein.

Die Ueberführung in das *d*-Camphersulfonat gelingt durch Fällung der wässrigen Lösung des Jodides mit der berechneten Menge

¹⁾ Von Hrn. John bestimmt.

camphersulfosauren Silbers, Abfiltriren vom Jodsilber und vorsichtiges Eindampfen der Mutterlauge; es bildet farblose Krystalle, die höher schmelzen als das Jodid.

N-Aethyl-tetrahydroisochinolin und Aethylenjodid.

Ein Gemisch der Componenten erwärmt sich nach einiger Zeit deutlich unter lebhafter Gasentwicklung; das schwarzbraune Reactionproduct liefert durch Krystallisation aus siedendem Alkohol gelbe Nadelchen, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen und durch kalte Natronlauge unter Abscheidung eines Oels zerlegt werden. (Das reine Hydrojodid des *N*-Aethyltetrahydroisochinolins schmilzt bei 170°, vergl. diese Berichte 34, 3989 [1901]). Auf dem umgekehrten Wege — Einwirkung von 2 Mol. Jodäthyl auf Aethyltetrahydroisochinolid — erhält man ein schön krystallisiertes Salz vom Schmp. 215°; dasselbe enthält 44.5 pCt. C und 5.7 pCt. H, während das erwartete Aethylendiäthyltetrahydroisochinoliniumjodid $C_{24}H_{34}N_2J_2$ 47.7 pCt. C und 5.7 pCt. H verlangt. Die Versuche zur Reindarstellung dieses Salzes werden fortgesetzt.

Den HHrn. Dr. Oechslen und Dr. Nottbohm, die mich bei den oben beschriebenen Versuchen unterstützt haben, danke ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung.

Tübingen, Chemisches Universitätslaboratorium, im October 1903.

642. Alfred Human und Hugo Weil: Zur Kenntniss des *m*-Azoxybenzaldehyds und seiner Analogen.

(Eingegangen am 6. November 1903.)

In unserer vor kurzem erschienenen Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass sowohl *m*- als auch *p*-Azoxybenzaldehyd durch concentrirte Schwefelsäure in die entsprechenden Benzaldehydazobenzoësäuren übergeführt werden.

Wenn nun auch Beispiele für die Oxydation einer Seitenkette durch am Stickstoff befindliche Sauerstoffatome durchaus nicht selten sind (Ueberführung von *p*-Nitrotoluolsulfosäure²⁾ in Azoxystilbensulfosäure bezw. Nitrostilbensulfosäure, Ueberführung von *p*-Nitrotoluol³⁾ in *p*-Amidobenzaldehyd durch alkoholisches Schwefelalkali), so liegt in unserem Fall eine Besonderheit insofern vor, als der Sauerstoff jener Stellung der Aldehydgruppe nicht nur in die *p*-ständige, sondern auch in die *m*-ständige Seitengruppe

¹⁾ Diese Berichte 36, 3469 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 19, 3237 [1886].

³⁾ D. R.-P. No. 86874.