

Quecksilberchlorid garnicht oder nur spurenweise, auch reagirt mit diesen Flüssigkeiten die Mischung von Aluminium und Quecksilberchlorid nicht. Aber die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in einer Flüssigkeit ist an und für sich nicht hinreichend dazu, dass die Bildung des oben beschriebenen Complexes stattfinden kann, und die Möglichkeit einer Reaction zwischen Aluminium, Quecksilberchlorid und einem Kohlenwasserstoff ist, ausser durch die Löslichkeit von Quecksilberchlorid in dem Kohlenwasserstoff, auch durch die Constitution des Letzteren bedingt: ist doch das Quecksilberchlorid in Amylen, Caprylen und Terpentinöl ziemlich leicht löslich, während die Mischung von Aluminium und Quecksilberchlorid mit diesen Flüssigkeiten nicht reagirt.

Es ist nicht anzunehmen, dass die gebildete Verbindung von Aluminiumchlorid und Quecksilberchlorür sich in Benzol einfach auflöst und aus der Lösung sammt dem Krystallbenzol auskrystallisirt. Gegen eine solche Vermuthung spricht schon der Umstand, dass die bei der Reaction erhaltene röthlichbraune Flüssigkeit sich mit einem Ueberschuss von Benzol nicht mischt. Dass bei der Bildung der Verbindungen von Aluminiumchlorid resp. Aluminiumbromid mit organischen Substanzen complicirtere Prozesse stattfinden als die blosse Auflösung des Aluminiumsalzes in einer organischen Flüssigkeit und die Krystallisation desselben sammt dem Lösungsmittel, zeigen auch die Untersuchungen von Gustavson<sup>1)</sup> über die Verbindungen von dem Typus  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>1)</sup> und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>2)</sup>, wie auch die Untersuchungen von M. Konowalow<sup>3)</sup> über die Verbindung  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \cdot \text{CS}_2$ .

#### 241. H. Decker und Theodor Hock:

Ueber einige Ammoniumverbindungen. Bildung sauerstofffreier, tertiärer Basen aus den Cyclammoniumhydroxyden.

[Siebzehnte Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März 1904.)

Decker und Klausner<sup>4)</sup> haben unlängst gezeigt, dass die quartären Papaveriniumhydroxyde in tertiäre, ungesättigte Basen, sogenannte Isopapaverinbasen, übergehen, die als aus den intermediär durch Umlagerung entstandenen Carbinolbasen unter Wasserabspaltung ge-

<sup>1)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Ges., 10, 390 [1878], 15, 51 [1883].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 68, 216 [1903].

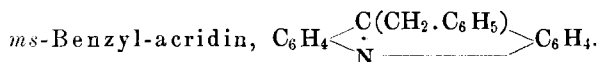
<sup>3)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Ges., 30, 12 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 520 [1904], Ueber Papaveriniumbasen.

bildet aufgefasst werden müssen und mit Säuren die quartären Papaveriniumsalze zurückgeben. Wenn auch die grosse Unbeständigkeit der Isopapaverinbasen, ihre Natur und Beziehungen nur mit Mühe zu entziffern erlaubte, so liess die Analogie mit den von R. Brunner in der Indoliniumreihe beobachteten Verhältnissen doch erkennen, es handle sich hier um allgemeine Reactionen, die den in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung durch Alkyl<sup>1)</sup> oder Benzyl substituirten Cyclammoniumbasen zukommen.

Wir haben nun hier die vom *ms*-Benzylacridin sich ableitenden Ammoniumbasen dargestellt und in dieser Hinsicht untersucht, da das Arbeiten mit Acridinderivaten wegen ihrer bekannten Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit den sichersten Erfolg versprach.

Wie aus Folgendem zu ersehen ist, sind unsere Erwartungen vollkommen bestätigt worden.



Phenyllessigsäure (10 g), Diphenylamin (14.5 g) und Zinkchlorid (30 g) werden 20 Stunden auf 180—200° erhitzt. Die Schmelze wird wie bei der Bernthsens'schen Synthese des Phenylacridins verarbeitet und das rothe Benzylacridin (8 g = 33 pCt. der Theorie) zuletzt über das Pikrat gereinigt, um es von einem hartnäckig anhaftenden, rothen Farbstoff zu befreien.

Aus Benzol krystallisirt die Base in hellgelben, sublimirbaren Blättchen vom Schmp. 173°, die sich leicht in Säuren mit gelbgrüner Fluorescenz lösen.

0.1635 g Sbst.: 0.5349 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 89.22, H 5.58.

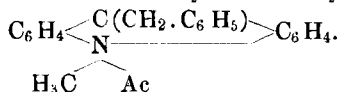
Gef. » 89.24, » 5.63.

Das Pikrat des Benzylacridins stellt gelbe, in siedendem Alkohol schwer lösliche Krystalle dar, die um 230° schmelzen.

0.1557 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 723 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 11.24. Gef. N 11.41.

Quartäre Salze des *ms*-Benzyl-*N*-Methylacridiniums,



Mit Jodmethyl vereinigt sich das Benzylacridin bei 100° im Rohr zu einem in kleinen, dunkelrothen Würfeln krystallisirenden Jodmethylate.

<sup>1)</sup> Wohlverstanden nur secundäre oder primäre, nicht tertiäre Alkylgruppen.

Dasselbe erhält man auch, falls das Einwirkungsproduct von Dimethylsulfat auf Benzylacridin (1 Stde. auf 120°) in Wasser gelöst und mit Jodkalium gefällt wird.

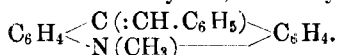
Das entsprechende Benzylacridinium-*N*-Methylpikrat erhält man durch Fällen dieser quartären Salzlösungen mit alkoholischer Pikrinsäure in gelben Nadeln. Sie schmelzen bei 189°, doch zersetzen sie sich bereits 10—20° niedriger ziemlich rasch.

0.0809 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 723 mm).

$C_{27}H_{20}N_4O_7$ . Ber. N 10.98. Gef. N 11.24.

Das Chromat fällt in orangefarbenen Würfeln aus.

*ms*-Benzyliden-*N*-Methyl-*N,ms*-Dihydroacridin,



Die Lösungen der quartären Salze fluoresciren stark grüngelb und werden nicht mit Bicarbonat entfärbt. Natronlauge ruft allmählich Entfärbung hervor, und ein hellgraugelber Niederschlag scheidet sich aus. Wir haben nicht weiter untersucht, ob er event. Carbinolbase enthält, sondern ihn direct im Vacuum getrocknet und aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Es scheidet sich dann in grossen, hellgelben Würfeln das sauerstofffreie Benzyliden-*N*-methyldehydroacridin aus.

Die neue Base ist leicht löslich in Benzol, Ligroin und Petroläther, etwas schwerer in Alkohol. Ihre Lösungen sind gelb gefärbt, aber ohne Fluorescenz. Eine Probe, die sublimirt wurde, hatte ebenfalls die gelbe Färbung, welche hier offenbar nicht durch den Acridinring (die Dihydroderivate sind ja farblos), sondern durch die doppelte Bindung, die in dieser eigenthümlichen Gruppierung als Chromophor wirkt, bedingt ist.

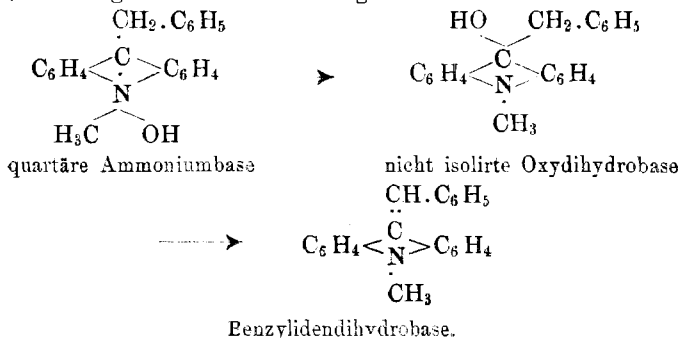
Die Base schmilzt bei 141°.

0.1332 g Sbst.: 0.4333 g  $H_2O$ , 0.0723 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{17}N$ . Ber. C 89.04, H 6.01.

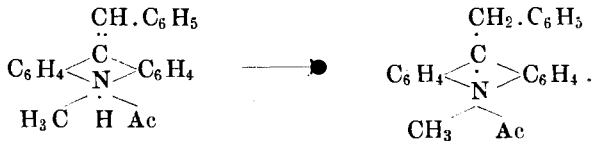
Gef. » 89.75, » 6.03.

Es hat sich also, vollkommen analog der Bildung der Isopapaverinbasen, hier folgende Reaction vollzogen:



Rückbildung der quartären Salze aus der Benzylidenbase.

In Säuren, auch verdünnter Essigsäure, löst sich die Benzylidenbase in der Kälte mit Leichtigkeit zu gelben, grün fluorescirenden Lösungen, aus denen Bicarbonat nichts fällt. Dagegen entsteht mit Pikrinsäure daraus das oben beschriebene quartäre Benzyl-*N*-Methylacridiniumpikrat, wie auch das entsprechende Jodmethylat und Chromat leicht gefällt werden können. Es hat sich also, wiederum in vollständiger Analogie mit den Isopapaverinbasen, das wahrscheinlich zuerst gebildete tertiäre Salz sofort intramolekular in das quartäre umgelagert:



Während aber aus den Isopapaverinbasen schon mit Wasser die Papaveriniumhydroxyde zurückgebildet werden, ist das bei unserer Benzylidenbase nicht der Fall — sie ist in Wasser unlöslich und färbt es nicht. Es hängt dies mit dem verschiedenen Verhalten der Oxydihydrobasen der Isochinolinreihe einerseits und der Acridinreihe andererseits zusammen: während nämlich Erstere in wässriger Lösung theilweise die quartären Ammoniumbasen zurückliefern, ist diese Reaction in der Acridinreihe praktisch so gut wie nicht zu beobachten.

#### Spaltung der Benzylidenbase durch Oxydation.

Die Analogie mit den Isopapaverinbasen dehnt sich auch auf das Verhalten der Base Luftsauerstoff gegenüber aus. Lässt man sie längere Zeit besonders in feuchtem Zustande an der Luft stehen, so verwittern die Krystalle und nehmen einen grauen Anflug an; zugleich tritt der Geruch nach Benzaldehyd deutlich auf.

Beim Lösen in schwachen Säuren oder in Ligroïn bleibt ein Theil der Substanz als graues krystallinisches Pulver zurück, das sich in Alkohol mit der prachtvollen blauen Fluorescenz des *N*-Methylacridins<sup>1)</sup> löst. Die Löslichkeitsverhältnisse, der directe Vergleich mit einem alten Präparate, sowie der Schmelzpunkt der sublimirten Probe liessen keinen Zweifel, dass sich dieser Körper gebildet hatte, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

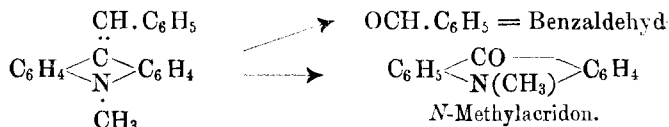
0.0882 g Sbst.: 0.2613 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 80.38, H 5.26.

Gef. » 80.79, » 5.60.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 192.

Es hat also hier der Luftsauerstoff das Molekül an Stelle der doppelten Bindung in zwei Theile gesprengt.



Das gebildete Benzaldehyd kann leicht mit Wasserdämpfen abgetrieben und durch Ausschütteln mit Aether isolirt und identificirt werden.

Es ist jetzt also die Bildung von sauerstofffreien, ungesättigten Basen aus den Cyclammoniumhydroxyden in der Indolin-, Isochinolin- und Acridin-Reihe beobachtet worden. Mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit kann dieses Verhalten als allgemein einer Klasse von Cyclammoniumbasen eigenthümlich angesehen werden und als Ergänzung zu den fünf früher<sup>1)</sup> [1892] die Umwandlungen der Cyclammoniumbasen charakterisirenden Sätze kurz folgendermaassen formulirt werden.

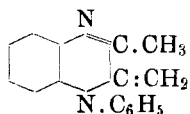
»VI. Steht an einem der Carbinolgruppe des Oxydihydrocyclamins benachbartem Kohlenstoffatom ein disponibles Wasserstoffatom, so tritt ein Mol. Wasser aus, und es entsteht eine ungesättigte, tertiäre Base, die mit Säuren die quartären Cyclammoniumsalze zurückbildet. Diese Basen, die zweckmässig als Methylendihydrocyclamine bezeichnet werden können, werden durch Oxydation an Stelle der doppelten Bindung in Cyclaminone und Aldehyde resp. Ketone gespalten.«

Decker hat früher darauf hingewiesen, dass die Umlagerung der Cyclammoniumhydroxyde nichts anderes ist, als eine innerhalb des Moleküls verlaufende normale Zersetzung der quartären Ammoniumhydroxyde, die A. W. Hofmann in der aliphatischen Reihe entdeckt hatte, in ein tertiäres Amin und ein Carbinol z. B.: Tetramethylammoniumhydroxyd = Trimethylamin + Methylalkohol. Die hier besprochene Bildung von Methylendihydrocyclaminen unter Wasserabspaltung hat vollkommen analog ihr Gegenstück in dem von demselben Forscher in der Fettreihe beobachteten Zerfall bestimmter quartärer Basen in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, tertiäres Amin und Wasser: z. B.: Aethyltrimethyliumhydroxyd = Trimethylamin + Aethylen + Wasser.

Nachtrag. Kehrman macht uns darauf aufmerksam, dass die von ihm 1892 (diese Berichte 25, 1627) aus Diacetyl und *N*-Phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2388 [1902].

*o*-phenylendiamin erhaltene sauerstofffreie Base ebenfalls zu dieser Körperklasse zu rechnen ist und ihr die Constitution:



zukommt.

Genf. Universitätslaboratorium.

## 242. Giuseppe Oddo: Metallorganische Synthesen in der Camphergruppe.

(Eingegangen am 28. März 1904.)

Im Heft No. 4 dieser »Berichte«<sup>1)</sup> weist Brühl auf die mannigfachen Irrthümer hin, welche die im vorigen Jahre erschienene Arbeit Malmgren's<sup>2)</sup>, »Synthesen in der Camphergruppe mittels Magnesiumpulvers« enthält. Ich sehe mich nun auch genöthigt, die folgenden Versuche zu veröffentlichen, die ich vor einiger Zeit ausgeführt habe, aber erst gleichzeitig mit meinen demnächst erscheinenden Studien über die Constitution des Dicamphochinons publiciren wollte.

Vor allem muss ich bemerken, dass irgend eine Verschiedenheit in der Darstellungs- und Trennungs-Methode oder in der Nomenclatur des von mir entdeckten Dicamphers und Dicamphochinons zwischen mir und den Höchster Farbwerken nicht besteht und auch nicht bestehen konnte, wie es nach der Arbeit von Malmgren den Anschein hat. In Wirklichkeit haben die Höchster Farbwerke auf meine Veranlassung das Patent<sup>3)</sup> mit einer Beschreibung genommen, wie ich sie mittheilte, und die völlig identisch mit der von mir gegebenen<sup>4)</sup> ist.

Malmgren behauptet, bei Einwirkung von 1.2 g ( $\frac{1}{20}$  Atom) Magnesiumpulver auf 23.1 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Bromcampher in 100 ccm wasserfreier Toluollösung bei zweistündigem Kochen neben Dicampher 44 pCt. Dicamphochinon erhalten zu haben<sup>5)</sup>.

Zahlreiche Versuche haben mir nun gezeigt, dass diese Behauptung ungenau ist: ich erhielt unter derartigen Bedingungen nur 0.55 g des Gemisches von Dicampher und Dicamphochinon — entsprechend

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 746 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2608 [1903].

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1898, I, 295.

<sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 27, I, 157 [1897].

<sup>5)</sup> loc. cit. S. 2611.