

66. E. Wedekind: Ueber die Einwirkung von Allyljodid auf Tetrahydrochinolin.

[XVIII. Mittheilung¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.]
(Eingeg. am 9. Januar 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

In einer Mittheilung²⁾ über das Aethyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid beschrieben E. Wedekind und R. Oechslen vor einiger Zeit Versuche über die Einwirkung von Methyljodid auf *N*-Allyltetrahydrochinolin: es hatte sich ergeben, dass das oben genannte quartäre Salz auf diesem Wege nicht zugänglich ist; dagegen bildete sich beim Erhitzen der Componenten im zugeschmolzenen Rohr auf 100° ein bei 169—170° schmelzendes, tertiäres Salz, das auf Grund der von Hrn. Oechslen ausgeführten Analysen³⁾ als *N*-Allyltetrahydrochinolin-jodhydrat angesprochen wurde. Dasselbe konnte mit einem Präparat identificirt werden, das aus molekularen Mengen Tetrahydrochinolin und Allyljodid ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels dargestellt war, und in welchem Hr. Oechslen ebenfalls den für Allyltetrahydrochinolinhydrojodid berechneten Jodgehalt ermittelt hatte. Wir hatten damals übersehen, dass dieses Salz bereits bekannt ist; es ist unter dem Namen Jodallyltetrahydrochinolin⁴⁾ von G. Pinkus in einer von Gabriel geleiteten Arbeit beschrieben worden. Hr. Dr. G. Pinkus hatte die Freundlichkeit, uns hierauf brieflich aufmerksam zu machen und zugleich auf die auffallende Differenz in den Schmelzpunkten der beiden Präparate hinzuweisen; für das Jodallyltetrahydrochinolin ist nämlich der Schmp. 141° angegeben, während das von uns erhaltene Salz, wie schon erwähnt, bei 169—170° schmolz.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, habe ich daraufhin zunächst Hrn. Oechslen veranlasst, die Versuche über die Einwirkung von Allyljodid auf Tetrahydrochinolin zu wiederholen und zu variiren; der einzige Unterschied in der Arbeitsweise von Pinkus besteht nämlich darin, dass die Reaction in einem Verdünnungsmittel, und zwar in alkoholischer Lösung, vorgenommen wird. Wir erhielten

¹⁾ Frühere Mittheilungen, s. diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 1408 ff., 3561 ff. [1899]; 34, 3898 ff. [1901]; 35, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; 36, 1158 ff., 1163 ff., 3791 ff., 3796 ff. [1903]; 37, 2712 ff., 3894 ff. [1904]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901] und Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 ff. [1903].

²⁾ Diese Berichte 35, 3907 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 25, 2803 [1892].

⁴⁾ Die berichtigten analytischen Daten lauten:

$C_{12}H_{16}NJ$. Ber. C 47.84, H 5.32, N 4.65, J 42.19.

Gef. » 47.56, » 5.78, » 4.58, » 42.68, 42.7.

nach dieser Methode entsprechend den Angaben von Pinkus jedes Mal ein Salz vom Schmp. 140—141°, das aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt war und bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen lieferte:

0.2192 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{12}H_{16}NJ$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.79.

Das Jodid bildete fast farblose Krystalle, die an der Luft schnell eine gelbliche bis röthliche Färbung annahmen; es schied auf Zugabe von kalter Natronlauge ein Oel ab, war also tertiär.

Zur Erlangung völliger Sicherheit, dass in diesem Salz das jodwasserstoffsäure *N*-Allyl-tetrahydrochinolin vorliegt, wurde freies Allyltetrahydrochinolin¹⁾ (Sdp. 260—264°) dargestellt und dieses mit Jodwasserstoffsäure zusammengebracht: es entstand ein Jodid, das nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 140—141° schmolz und sich in jeder Beziehung als identisch mit dem aus Tetrahydrochinolin und Allyljodid dargestellten Salz erwies.

Es blieb nunmehr nur noch die Frage zu lösen: Was es für eine Bewandnis hat mit dem Jodid²⁾ vom Schmp. 169—170°; dasselbe soll entstehen, wenn man äquimolekulare Mengen Allyljodid und Tetrahydrochinolin unter Kühlung mit Eis und Kochsalz vermischt, um die bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig werdende Reaction zu mässigen. Ich habe diesen Versuch verschiedentlich wiederholt und die alte Angabe — in Bezug auf Aussehen und Schmelzpunkt des Reactionproductes — bestätigt gefunden. Als aber zur Controlle mit dem aus Holzgeist und Aether umkrystallisirten Präparat eine Jod-Bestimmung³⁾ ausgeführt wurde (0.3544 g Sbst.: 0.3112 g AgJ), ergab sich zu meiner Ueberraschung, dass dasselbe 47.44 pCt. Jod enthält, während nach den Angaben von R. Oechslen ca. 42.2 pCt. Jod hätten vorhanden sein sollen. Da das ursprüngliche Präparat vom Schmp. 169—170° noch vorhanden war, so wurde, um jeden Zweifel zu heben, auch in diesem der Jodgehalt controllirt:

0.3166 g Sbst.: 0.286 g AgJ. — 0.334 g Sbst.: 0.2998 g AgJ.

$C_{12}H_{16}NJ$. Ber. J 42.19. Gef. J 48.88, 48.5.

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, diese Berichte 35, 183 [1902].

²⁾ Da Hr. Oechslen auf eine Anfrage hin erklärte, dass er den Körper vom Schmp. 169—170° nicht habe wieder erhalten können, so habe ich die Nachprüfung der diesbezüglichen Versuche allein fortgesetzt.

³⁾ Sämmtliche, in dieser Notiz mitgetheilten Jod-Bestimmungen hat Hr. Dr. A. Koch ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung bestens danken möchte.

Herr Oechslen hatte in demselben Präparat vor mehr als 2 Jahren 42.68 und 42.7 pCt. Jod, also auf das erwartete Allyltetrahydrochinolinhydrojodid stimmende Zahlen gefunden!

Das Jodid vom Schmp. 169—170° war also kein jodwasserstoffsäures Allyltetrahydrochinolin; in demselben konnte nur noch das bisher noch nicht beschriebene Tetrahydrochinolinhydrojodid vorliegen, für welches sich ein Jodgehalt von 48.65 pCt. Jod berechnet (in guter Uebereinstimmung mit den gefundenen Zahlen 48.88 und 48.5 pCt. Jod).

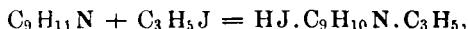
Diese Vermuthung bestätigte sich, als ich das jodwasserstoffsäure Tetrahydrochinolin in der Weise synthetisch bereitete, dass ich eine concentrirte Lösung von salzsaurem Tetrahydrochinolin mit einer gesättigten Jodkalium-Solution fällte. Der erhaltene Krystallbrei wurde getrocknet, in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und vorsichtig mit Aether gefällt. Das so gewonnene Hydrojodid bildet farblose Nadelchen, die bei 170° schmelzen und sich mit dem aus Tetrahydrochinolin und Allyljodid dargestellten Salz identificiren liessen.

0.5256 g Sbst.: 0.4696 g Ag J.

$C_9H_{11}NJ$. Ber. J 48.65. Gef. J 48.27.

Beide Jodide scheiden auf Zugabe von Alkalilauge ein Oel ab (Tetrahydrochinolin).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Einwirkung von Allyljodid auf Tetrahydrochinolin verschieden verläuft, je nachdem ein Verdünnungsmittel (Alkohol) angewendet wird oder nicht: im ersten Falle reagiren äquimolekulare Mengen nach der Gleichung:



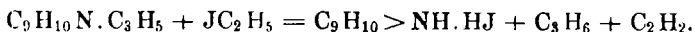
in letzterem Fall wird der während der Reaction abgespaltene Jodwasserstoff zum grössten Theil von dem noch unveränderten Tetrahydrochinolin aufgenommen; das gebildete feste Salz besteht aus jodwasserstoffsäurem Tetrahydrochinolin¹⁾, während das entstandene *N*-Allyltetrahydrochinolin als freie Base vorhanden ist.

Derartige Unterschiede des Verlaufes von Umsetzungen zwischen Aminen und Alkyljodiden, die auch in anderen Fällen beobachtet sind, wird man hauptsächlich auf die durch die verschiedene Arbeitsweise veränderten Reactionsgeschwindigkeiten zurückzuführen haben.

Da endlich das Jodid vom Schmp. 170° (Tetrahydrochinolinhydrojodid), wie eingangs erwähnt wurde, auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf *N*-Allyltetrahydrochinolin bei 100° entsteht, so erscheint

¹⁾ Dasselbe wird, je nach den Versuchsbedingungen (Temperatur), auch etwas Allyltetrahydrochinolinhydrojodid enthalten, wie z. B. aus der ersten der mitgetheilten Analysen hervorgeht.

diese Reaction in einem neuen Licht: das Jodäthyl, welches sich in normaler Weise nicht zu addiren vermag¹⁾, spaltet nicht nur die Elemente des Jodwasserstoffes ab, es ermöglicht auch durch weiteren Zerfall die Verdrängung des Allylrestes aus der Tertiärbase, ein ziemlich gewaltsamer Vorgang, der nach folgender Gleichung formulirt werden könnte:



Eine Verdrängung von Alkylresten der Amine durch andere ist schon häufiger beobachtet worden; hier würde es sich um die Ver wandlung einer Tertiärbase in eine secundäre Base handeln.

Anhang.

In der XV. Mittheilung²⁾ über das fünftwerthige Stickstoffatom erwähnte ich, dass die bisherigen Versuche zur Darstellung von zwei-säurigen, quartären Ammoniumsalzen der Aethylenreihe unerwartete Schwierigkeiten gemacht hatten, und zwar besonders auf dem Wege: Aethylenjodid + Tertiärbase; so führte die Einwirkung von Aethylenjodid auf *N*-Aethyltetrahydroisochinolin — unter Gasentwicklung — zu dem Hydrojodid der genannten Base usw. Um so auffallender war die Entstehung des Aethylen-di-tetrahydroisochinolinium-jodid-essigsäureäthylesters aus Aethylenjodid und Tetrahydroisochinolino-*N*-essigsäureäthylester nach Versuchen von R. Oechslen³⁾. Die seiner Zeit schon in Aussicht genommene Nachprüfung dieser Angabe ist jetzt ausgeführt worden, soweit es das vorhandene geringe Material gestattete.

Als in 2 Mol.-Gew. Tetrahydroisochinolino-*N*-essigester 1 Mol.-Gew. Aethylenjodid unter ganz gelindem Erwärmen gelöst wurde, trat eine heftige Gasentwicklung auf (das Gas brannte mit blauer Flamme). Die hinterbleibende schwarzbraune Masse lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist grosse, gelbliche Krystalle, die nach dem Trocknen bei der Jodbestimmung folgende Zahlen gaben:

0.5916 g Subst.: 4.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. J 36.6. Gef. J 36.93.

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. J 35.28.

Der Schmelzpunkt des Salzes⁴⁾, in welchem das Hydrojodid des Tetrahydroisochinolino-*N*-essigsäureäthylesters vorliegt,

¹⁾ Ueber die geringe Tendenz des Jodäthyls zur Bildung von Quartärsalzen mit fettaromatischen Basen vergl. E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 92, 95.

²⁾ Diese Berichte 36, 3798 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 36, 1167 [1903].

⁴⁾ Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Alkalilauge eine Trübung, die schnell wieder verschwindet.

wurde zu 153—154° gefunden, während das früher erhaltene Präparat bei 168—169° schmolz und einen Jodgehalt von 35.56 pCt. aufwies. Das Jodid, $C_{28}H_{38}O_4N_2J$, konnte bisher nicht wieder erhalten werden, sodass die seiner Zeit vermuthete Isomerie¹⁾ mit dem Additionsproduct von 2 Mol. Jodessigester an Aethylen-ditetrahydroisochinolid so lange fraglich bleibt, bis die abermalige Isolirung des Jodides vom Schmp. 168—169° gelungen ist²⁾.

Tübingen, Chem. Universitäts-Laboratorium, im Januar 1905.

67. Richard Meyer und Oskar Spengler: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon.

(Eingegangen am 9. Januar 1905.)

Bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge Diphenssäure³⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon⁴⁾ beobachteten wir die Bildung eines gelb gefärbten Nebenproductes von lactonartigem Charakter. Anfangs erhielten wir davon nur wenig, kaum 1 pCt. des angewandten Chinons. Die Ausbeuten liessen sich aber bedeutend steigern, indem man die Reaktionsdauer abkürzte. Während wir anfangs, entsprechend der Vorschrift für die Darstellung der Diphenssäure, das Gemisch mehrere Tage im Sieden erhielten, wurde die Operation schliesslich in 6—8 Stunden zu Ende geführt. Dabei zeigte sich, dass die Mengen des neuen Körpers und der Diphenssäure im Abhängigkeitsverhältnisse stehen: je länger man kocht, um so mehr Diphenssäure bildet sich, während die Ausbeute an dem gelben Nebenproduct zurückgeht.

Es zeigte sich ferner, dass auch die Concentrationsverhältnisse von Einfluss sind. Nach einer Reihe systematisch durchgeführter Versuche blieben wir bei dem folgenden Verfahren stehen.

50 g Phenanthrenchinon⁵⁾ werden mit 250 ccm Alkohol fein zerrieben und die Mischung in eine Lösung von 100 g Aetzkali in 500 ccm Alkohol gebracht. Ein Theil des Phenanthrenchinons geht sogleich mit dunkelrothbrauner Farbe in Lösung. Nach 6—8-stündi-

¹⁾ l. c. S. 1168.

²⁾ Die Einwirkung des Aethylenjodides ging seiner Zeit ohne merkliche Gasentwicklung vor sich.

³⁾ Diese Berichte 36, 1564 [1903].

⁴⁾ R. Anschütz und G. Schultz, Ann. d. Chem. 196, 50 [1879].

⁵⁾ Wir wandten ein von Bender & Hobein in München bezogenes technisches Product an, das sich als nahezu rein erwies.