

642. E. Wedekind und O. Wedekind: Über die Aktivierung einer cyclischen asymmetrischen Ammoniumbase.

(XXX. Mitteilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1907.)

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns im Anschluß an eine Diskussion²⁾ über das Phänomen der Selbstinaktivierung von optisch-aktiven Ammoniumsalzen in Kürze Mitteilung gemacht von erfolgreichen Versuchen, eine cyclische asymmetrische Ammoniumbase, das Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd zu aktivieren. Wir beabsichtigten, mit näheren Angaben erst hervorzutreten, sobald die Bedingungen der Spaltung genau festgestellt und das Maximum der Drehung der asymmetrischen Base ermittelt war. Da inzwischen von anderer Seite³⁾ Aktivierungsversuche mit dieser von E. Wedekind⁴⁾ zuerst dargestellten Base veröffentlicht worden sind, so sehen wir uns veranlaßt, schon jetzt über unsere Resultate Bericht zu erstatten.

Das Problem, einwertige⁵⁾ asymmetrische Ammoniumsalze zu spalten, bei denen zwei Valenzen an einer Ringebene beteiligt sind, war bis vor kurzem ungelöst; alle diesbezüglichen Versuche von Wedekind⁶⁾, sowie von H. O. Jones⁷⁾ verliefen negativ. Da nun ein prinzipieller Grund für das Mißlingen der Aktivierungsversuche in der Reihe der cyclischen asymmetrischen Ammoniumsalze kaum vorhanden sein kann, vielmehr nur in experimentellen Schwierigkeiten

¹⁾ Frühere Mitteilungen s. diese Berichte **32**, 511, 517, 1408, 3561 [1899]; **34**, 3898 [1901]; **30**, 178, 766, 1075, 3580, 3907 [1902]; **36**, 1158, 1163, 3791, 3796 [1903]; **37**, 2712, 3894 [1904]; **38**, 436, 1838, 3438, 3933 [1905]; **39**, 474, 481, 4437 [1906]; **40**, 1001, 1009, 1646 [1907]. — Ann. d. Chem. **318**, 90 ff. [1901]. — Ztschr. f. physikal. Chem. **45**, 235 ff. [1903] und Ztschr. f. Elektrochem. **1906**, 330, 515.

²⁾ E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, 2. umgearbeitete und fortgeführte Auflage unter Mitwirkung von E. Fröhlich, Leipzig, Veit & Co., 1907, S. 81.

³⁾ F. Buckney, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**, 177 [1907].

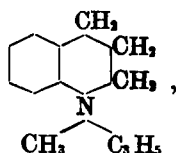
⁴⁾ Diese Berichte **35**, 183 [1902].

⁵⁾ Eine zweiseiurige Base, das Äthylen-dikainolinium, wurde von Wedekind und John aktiviert; vergl. diese Berichte **38**, 1838 [1905].

⁶⁾ vergl. die weiter unten anhangsweise mitgeteilten Versuche von R. Oechslen.

⁷⁾ Trans. Chem. Soc. **83**, 1415 ff. [1903].

die Ursache der Mißerfolge zu suchen ist, so haben wir diese Versuche mit größeren Materialmengen unter vielfach variierten Bedingungen angestellt, und zwar mit der Methyl-allyl-tetrahydrochinolinium- und der Methyl-benzyl-tetrahydrochinoliniumbase. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen sind wir bei der erstgenannten Base zu einem positiven Resultat gelangt, indem wir die Spaltung mit Hilfe des *d*-Bromcamphersulfonats¹⁾ in einem Gemisch mehrerer Lösungsmittel durchführten, und zwar zeigte die schwerer lösliche Fraktion eine Molekulardrehung $[M]_D = +194.7^\circ$ und die leichter lösliche eine solche von $+380.7^\circ$, woraus sich unter Berücksichtigung der Molekulardrehung des *d*-Bromcamphersulfonsäure-Ions ($+275^\circ$) für das aktive Kation,



Molekulardrehungen von -80.3° bzw. von $+105.7^\circ$ berechnen; hieraus ergibt sich schon, daß die Trennung keine ganz vollständige war, bzw. daß das Salz der Linksbase noch etwas Salz der Rechtsbase enthält²⁾. Das aus dem schwerer löslichen *d*-Bromcamphersulfonat in der üblichen Weise gewonnene Jodid zeigte in methylalkoholischer Lösung die Drehungen $[\alpha]_D = -20.6^\circ$ bzw. $[M]_D = -64.89^\circ$. Bemerkenswert ist, daß hier — ausnahmsweise — eine Autoracemisation in Methylalkohol beobachtet wurde, während bisher wohl nur Chloroform und Bromoform als racemisierende Medien bekannt waren; wichtiger ist die Tatsache, daß die Geschwindigkeit dieser Selbstinaktivierung erheblich viel größer ist, als in allen bisher studierten Fällen. Bei der ersten polarimetrischen Prüfung erwies sich die aus dem Bromcamphersulfonat dargestellte Jodidprobe als inaktiv, da die Racemisation bereits in der kurzen Zeit zwischen Auflösung und Einbringung in den Polarisationsapparat vollzogen war. Da Alkohole nach

¹⁾ Das *d*-Camphersulfonat hatte sich schon früher als amorph und somit als ungeeignet für Spaltungsversuche erwiesen; vergl. R. Oechslen, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1902, S. 49.

²⁾ Buckney ermittelte für das *l*-Allylkainolinium-*d*-bromcamphersulfonat (mechanisch von dem *d*-Salz getrennt) die Molekulardrehung 195° und für das *d*-Salz 342° , woraus für das basische Ion Molekulardrehungen von 75° bzw. 72° berechnet werden; ein Salz mit inaktiven Säuren wurde nicht beschrieben.

Beobachtungen von Hans v. Halban¹⁾ auf Ammoniumsalze nicht oder nur wenig zerlegend (in Tertiärbase und Halogenalkyl) wirken sollen, so muß der spontane Drehungsverlust des *l*-Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodids einen echten Autoracemisationsvorgang darstellen, dessen Deutung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben soll. Vielleicht hängen die großen Schwierigkeiten zur Aktivierung von cyclischen asymmetrischen Ammoniumsalzen mit dieser großen Tendenz zur Selbstracemisation zusammen; wenigstens hängt das Gelingen der Spaltung durch fraktionierte Krystallisation von unberechenbaren Zufälligkeiten ab: in einem Falle wurde eine Fraktion vom Drehungsvermögen $+434.5^\circ$ gewonnen; das daraus hergestellte Jodid erwies sich jedoch nach dem Umkrystallisieren²⁾ als inaktiv.

Eine Reihe von Versuchen, das Methyl-benzyl-tetrahydrochinolinium in ähnlicher Weise zu spalten, verlief völlig ergebnislos. Das *d*-Camphersulfonat erwies sich als amorph und zur Trennung ungeeignet, während das *d*-Bromcamphersulfonat bisher auf keine Weise in Fraktionen von verschiedenem Drehungsvermögen zerlegt werden konnte. Ebenso wenig läßt sich — nach Versuchen von R. Oechslen — der *N*-Methyltetrahydrochinoliniumjodid-essigsäureäthylester³⁾ mit Hilfe des *d*-Camphersulfonats aktivieren (siehe Anhang).

Experimentelles.

Methyl-allyl-tetrahydrochinolinium-*d*-bromcamphersulfonat.

Zur Darstellung des erforderlichen inaktiven Jodids ist zu bemerken, daß beim Zusammengeben von größeren Mengen Kairolin und Allyljodid eine so erhebliche Wärmeentwicklung auftritt, daß ein Teil des Reaktionsprodukts — auch bei entsprechender äußerer Kühlung — verharzt; es empfiehlt sich daher, das Gemisch der Komponenten mit dem gleichen Volumen von gleichen Teilen Äther und Aceton zu versetzen.

20 g Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid wurden mit 26.5 g *d*-bromcamphersulfosaurem Silber innig verrieben und mit einem Gemenge von Essigester und Aceton zwei Stunden erwärmt. Nach dem Abfiltrieren vom Jodsilber und Einengen des Filtrats wurden farblose,

¹⁾ vergl. Ztschr. f. Elektrochem. 1907, 58.

²⁾ Möglicherweise hat sich hier die Racemisation schon beim Umkrystallisieren unter dem Einfluß von Licht und Wärme vollzogen.

³⁾ vergl. E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 110 [1901].

prismatische Kryställchen vom Zersetzungspunkt 155° erhalten¹⁾, die im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

0.2125 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.1270 g H₂O. — 0.1994 g Sbst.: 0.4073 g CO₂, 0.1174 g H₂O. — 0.2488 g Sbst.: 0.1203 g BaSO₄. — 0.2614 g Sbst.: 0.1265 g BaSO₄.

C₂₃H₃₅O₄BrSN. Ber. C 55.41, H 6.41, S 6.43.
Gef. > 55.69, 55.71, > 6.64, 6.54, > 6.64, 6.65.

Es wurden Spaltungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln bezw. Gemischen derselben vorgenommen, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle²⁾ vereinigt sind:

Nr.	Substanz in g	ccm H ₂ O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0.4676	25 2 dm	2.07°	55.34°	275.6°	} Essigester und Aceton
2	0.1957	20 2 dm	1.05°	53.65°	267.2°	
3	0.2357	20 2 dm	1.34°	56.85°	283.1°	Chloroform und Äther
4	0.2531	10 1 dm	1.35°	53.34°	263.6°	Methylal und Methylformiat
5	0.1044	10 1 dm	0.55°	52.68°	262.8°	Wasser ³⁾
6	0.2341	20 1 dm	1.30°	55.53°	276.5°	Methylacetat und Methylformiat

Da die Molekulardrehungen der zuerst ausgefallenen Fraktionen sich in der Nähe des Wertes des Bromcamphersulfosäure-Ions (275°) bewegen, so wurde eine weitere Versuchsreihe mit noch größeren Mengen des Bromcamphersulfonats durchgeführt; die verschiedenen Versuchsbedingungen sind aus der nachstehenden Tabelle (S. 4454) zu ersehen.

Aus den vereinigten Mutterlaugen wurden bei langsamem Auskrystallisieren zwei Produkte gewonnen: ein schwerer lösliches vom Zersetzungspunkt 160° und ein leichter lösliches vom Zersetzungspunkt 141°.

¹⁾ Buckney gibt die Zersetzungspunkte 153° bzw. 164° für beide — bereits getrennten — Bromcamphersulfonate an.

²⁾ Die Proben waren stets den zuerst ausfallenden Fraktionen entnommen.

³⁾ Da das Bromcamphersulfonat in Wasser sehr leicht löslich ist, wurde die wäßrige Lösung im Vakuumexsiccator zum Teil eingetrocknet und von dem zuerst fest gewordenen Teil eine getrocknete Probe polarisiert.

Nr.	Substanz in g	ccm H ₂ O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel bezw. Krystallisations- methode
1	0.3164	20 2 dm	1.68°	53.2°	265°	} Gemisch aller Lösungsmittel aus der ersten Versuchsreihe
2	0.2579	20 2 dm	1.42°	55.06°	274.2°	
3 ¹⁾	0.2753	20 2 dm	1.48°	53.88°	268.3°	Stehenlassen in gesättigter Lösung
4	0.2438	10 1 dm	1.32°	53.7°	267.4 ⁹	Verdunsten im Vakuum
5	0.4701	20 2 dm	2.58°	54.88°	273.3 ⁹	Fällen mit Äther in der Kälte
6	0.2195	20 2 dm	1.18°	53.76°	267.7°	Wasser
7	0.2651	10 1 dm	1.46°	55.07°	274.3°	Methylal und Methylalkohol

Polarisation:

1. Leichter lösliche Substanz:

0.2406 g Sbst. (20 ccm H₂O, 2-dm-Rohr),

$\alpha = +1.84^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +76.48^\circ$, $[M]_D = +380.7^\circ$.

2. Schwerer lösliche Substanz:

0.1414 g Sbst. (20 ccm H₂O, 2-dm-Rohr),

$\alpha = +0.67^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +39.09^\circ$, $[M]_D = +194.7^\circ$.

Diese Werte ließen auf eine eingetretene Spaltung schließen. Zur Kontrolle wurde das Jodid aus der wäßrigen Lösung des schwerer löslichen *d*-Bromcamphersulfonats mit konzentrierter Jodkaliumlösung hergestellt. Dasselbe wurde in Methylalkohol gelöst und polarisiert.

Polarisation:

0.1653 g Sbst. (20 ccm Methylalkohol, 2-dm-Rohr),

$\alpha = -0.34^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +20.57^\circ$, $[M]_D = -64.98^\circ$.

Die Autoracemisation erfolgt in methylalkoholischer Lösung so schnell, daß das aktive Salz erst unmittelbar vor der Messung (am besten im Polarisationsrohr) gelöst werden muß, und zwar unter Ausschluß von Licht. Nach 1—1½ Stdn. waren die Lösungen stets inaktiv.

Bei einem weiteren Fraktionierungsversuch wurde ein schwerer löslicher Anteil vom Drehungsvermögen $+434^\circ$ erhalten; das hieraus gewonnene Jodid erwies sich nach dem Umkrystallisieren als inaktiv.

¹⁾ Diese Fraktion hatte sich nach dreiwöchigem Stehen einer gesättigten Lösung ausgeschieden.

Methyl-benzyl-tetrahydrochinoliniumbromid¹⁾.

20 g Kairolin wurden mit 23.3 g Benzylbromid durchgeschüttelt; nach zwei Tagen hatte sich ein fester Krystallkuchen gebildet, aus welchem man durch Krystallisation aus Alkohol hellgrau gefärbte Kryställchen erhielt. Dieselben ließen sich indessen nicht analysenrein gewinnen, da beim Umkrystallisieren teilweise Zersetzung (Geruch nach Benzylbromid) eintrat. Beständiger ist das

Methyl-benzyl-tetrahydrochinolinium-*d*-bromcamphersulfonat,

welches aus 20 g Bromid durch Umsetzung mit 26.3 g *d*-bromcamphersulfosaurem Silber in der üblichen Weise dargestellt wurde. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol erhält man farblose, dicke Prismen vom Zersetzungspunkt 180°.

0.1515 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 0.2794 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1737 g Sbst.: 0.0603 g AgBr, 0.0754 g BaSO₄. — 0.1925 g Sbst.: 0.0669 g AgBr, 0.0801 g BaSO₄.



Ber. C 59.09, H 6.24, Br 14.58, S 5.84.

Gef. » 59.08, 59.11, » 6.31, 6.19, » 14.78, 14.81, » 5.97, 5.71.

Die Ergebnisse und Bedingungen der Spaltungsversuche mit diesem Bromcamphersulfonat sind aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen.

Nr.	Substanz in g	ccm H ₂ O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
1	0.2485	20 2 dm	1.19	47.89°	262.4°	Methylacetat und -formiat
2	0.3960	20 2 dm	1.93	48.74°	267.1°	Methylacetat und -formiat
3	0.1530	10 1 dm	0.75	49.02°	268.6°	Alkohol
4	0.2374	20 2 dm	1.19	50.13°	274.7°	Wasser
5	0.3127	20 2 dm	1.56	49.89°	273.4°	Aus den Mutter- laugen

Eine Spaltung war in keinem Fall eingetreten; die zur Kontrolle aus den einzelnen Fraktionen ausgefällten Jodide erwiesen sich als inaktiv. Ein günstiger Zufall in der Wahl des Lösungsmittelgemenges wird jedenfalls auch hier zu einem positiven Resultat führen.

¹⁾ Über negative Versuche mit der Äthylbenzyltetrahydrochinoliniumbase vergl. H. O. Jones, Trans. Chem. Soc. **83**, 1417 [1903].

Anhang.

***N*-Methyl-tetrahydrochinolinium-essigsäureäthylester-*d*-camphersulfonat¹⁾.**

(Nach Versuchen von R. Oechslen.)

Durch Umsetzung von 24.5 g des entsprechenden Jodides mit der berechneten Menge *d*-camphersulfosaurem Silber in einem siedenden Gemisch von Aceton und Essigester erhält man nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers (15.7 g, ber. 15.9 g) und nach Verdampfen des Lösungsmittels einen dickflüssigen Rückstand, der nach eintägigem Stehen im evakuierten Exsiccator fest wird. Durch wiederholte Krystallisation aus gut getrocknetem Essigester erhält man das Camphersulfonat in farblosen, hygroskopischen Nadelchen, die sich unscharf gegen 95° zersetzen.

0.4032 g Sbst.: 0.1934 g BaSO₄.C₂₄H₃₃O₆NS. Ber. S 6.88. Gef. S 6.59.

Die Polarisation des zuerst ausgefallenen Anteils ergab folgende Zahlen:

0.7606 g Sbst. (25 ccm Wasser, 20-cm-Rohr):

 $\alpha = +0.68$, wonach $[\alpha]_D = +11.7^\circ$ und $[M]_D = +51.9^\circ$.

Diese Molekulardrehung ist diejenige des *d*-Camphersulfosäure-Ions; eine Spaltung war also nicht eingetreten.

Tübingen, im Oktober 1907.

643. Richard Willstätter und James Bruce: Reduktion des Trimethylens.

{Mitteilung a. d. chem. Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.}

(Eingegangen am 25. Oktober 1907.)

Die Anwendungen der Hydrierungsmethode von P. Sabatier und J. B. Senderens in den Reihen des Cyclopentans²⁾, Cyclohexans³⁾ und Cyclooctans⁴⁾ haben bisher gezeigt, daß die Polymethylenringe unter den Bedingungen der Reduktion ganz beständig sind. Nur die Äthylenbindung, also der von zwei Kohlenstoffatomen gebildete Ring mit der größten Spannung, wird angegriffen. Beim Äthylen selbst er-

¹⁾ Mit dem entsprechenden Methyl ester hat H. O. Jones ebenfalls vergleichliche Spaltungsversuche angestellt; vergl. Trans. Chem. Soc. 83, 1416 [1903].

²⁾ Chemisch Weckblad 1, 7 [1903].

³⁾ Ann. chim. phys. [8] 4, 319 [1905].

⁴⁾ R. Willstätter und H. Veraguth, diese Berichte 40, 957 [1907].