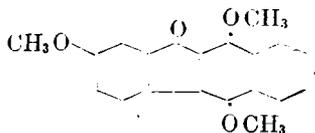


3.1'.4'-Trimethoxy-Brasau,



welches aus ziemlich viel Alkohol in weißen Blättern vom Schmp. 165° krystallisiert. Seine alkoholische Lösung fluoresciert schwach bläulich. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie die eben beschriebene Acetylverbindung.

C₁₅H₁₆O₄. Ber. C 74.02, H 5.20.

Gef. » 74.07, » 5.51.

Bern, Universitätslaboratorium.

477. E. Wedekind: Über quartäre Phenacyl-ammoniumsalze.

(34. Mitteilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. August 1908.)

Die kürzlich in diesen »Berichten« (41, 2630 ff. [1908]) erschienene Untersuchung von J. v. Braun über die Doppeldissoziation quartärer Ammoniumverbindungen gibt mir Veranlassung, über die dort erwähnten bezw. in Aussicht gestellten Versuche meinerseits zur Darstellung von quartären Phenacylammoniumsalzen kurz zu berichten. Vor 6 Jahren hatte ich schon in Gemeinschaft mit F. Oberheide an dem Beispiel des Phenacyl-methyl-äthyl *p*-tolyl-ammoniumbromids gezeigt²⁾, daß die Einwirkung von ω -Brom-acetophenon auf Tertiärbasen vom Typus des Dimethylanilins — bei entsprechenden Vorsichtsmaßregeln — zunächst zu den erwarteten sauerstoffhaltigen Quartärsalzen (R)₃N(CH₂.CO C₆H₅)Hlg führt. Letztere sind allerdings z. T. ziemlich unbeständig, und gerade das Produkt aus Dimethylanilin und Bromacetophenon zeigte zunächst so wenig erquickliche Eigenschaften, daß einstweilen auf eine nähere Untersuchung verzichtet wurde. Der Gegenstand hat aber dennoch einiges Interesse, weil W. Städel und O. Siepermann³⁾ in ihren beiden Arbeiten »Über

¹⁾ Die letzte Mitteilung s. diese Berichte 41, 2659 [1908].

²⁾ Vergl. diese Berichte 35, 775 [1902].

³⁾ Diese Berichte 13, 841 [1880]; 14, 984 [1881]; vergl. auch A. Weller, diese Berichte 16, 26 [1883].

eine neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen« (Tübingen bzw. Darmstadt 1880 und 1881) durch Einwirkung von Bromacetylbenzol auf Dimethylanilin zum Phenacyl-methyl-anilin und Trimethylphenyl-ammoniumbromid gelangten. ohne die intermediäre Bildung eines quartären Ammoniumsalzes zu beobachten; man konnte auf Grund dieser Arbeiten sogar zu der Vermutung kommen, daß Phenacylammoniumsalze überhaupt nicht existenzfähig sind. Tatsächlich lassen sich nun solche Quartärsalze ziemlich leicht gewinnen, wenn man ein Mol Tertiärbase auf ein Mol ω -Bromacetophenon bei Zimmertemperatur einwirken läßt und dafür Sorge trägt, daß auch bei dem Auflösen des Bromids in der Tertiärbase die Temperatur 30—40° nicht überschreitet. Die Beständigkeit ist in einigen Fällen (s. u.) sogar relativ groß, insofern die höheren Homologen des Produkts aus Dimethylanilin viel erquicklichere Eigenschaften besitzen als dieses selbst. Die von Städell und Siepermann beobachtete Doppeldissoziation wird, abgesehen von der höheren Reaktionstemperatur (70°), naturgemäß auch durch den Überschuß an Base begünstigt, welche die Loslösung der Bestandteile des Brommethyls unter Erzeugung von Trimethylphenylammoniumbromid erleichtert. Daß auch das quartäre — intermediär gebildete — Ammoniumsalz in derselben Weise, wenn auch nicht quantitativ, dissociiert wird, geht aus dem Verhalten bei vorsichtigem Erhitzen auf den Zersetzungspunkt hervor; beim Erkalten der Schmelze bilden sich Kryställchen, welche sich in Alkohol und Äther mit gelblicher Farbe lösen.;

Für mich hatten lediglich die asymmetrischen Phenacylammoniumbasen vom Typus $(R_1)(R_2)(R_3)(C_6H_5.CO.CH_2)N.OH$ Interesse, weil ich hoffte, dieselben mittels der üblichen Methoden in die optischen Komponenten zerlegen zu können. Das ist, wie aus dem weiter unten beschriebenen Beispiel hervorgeht, bisher nicht gelungen, obwohl sich das betreffende *d*-Camphersulfonat, als wesentlich beständiger erwies, als das Bromid, aus dem es bereitet wurde.

Phenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid.

In Dimethylanilin (1 Mol) wird frisch bereitetes ω -Bromacetophenon (1 Mol) unter sehr gelindem Erwärmen vorsichtig aufgelöst; die klare Mischung bleibt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Der erhaltene, fast farblose Krystallbrei wird mit Äther ausgewaschen, um unveränderte Ausgangsmaterialien zu entfernen. Die Reinigung erfolgt durch vorsichtiges Lösen in lauwarmem Alkohol oder Aceton und Fällen mit Äther bei guter Kühlung. Das Salz ist nach zweimaligem Umlösen analysenrein; das Trocknen darf nur in Exsiccator geschehen.

0.3438 g Sbst.: 0.7514 g CO₂, 0.1659 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 0.4572 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1996 g Sbst.: 0.089 g AgBr. — 0.2121 g Sbst.: 0.096 g AgBr (nach Carius¹⁾).

C₁₆H₁₈ONBr. Ber. C 60.0, H 5.6, Br 25.0.

Gef. » 59.6, 59.8, » 5.4, 5.45, » 25.6, 25.41.

Der Zersetzungspunkt ist, wie bei den meisten quartären Ammoniumsalzen, unscharf und sehr von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig; das Phenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid beginnt zwischen 100—110° zu sintern und zersetzt sich — unter lebhafter Gasentwicklung — zwischen 115—125°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Die Schmelze ist gelblich gefärbt und erstarrt zuweilen zu feinen Kryställchen. Das Bromid ist nicht nur in Alkohol und Aceton, sondern auch in lauwarmem Wasser löslich; beim Kochen der wäßrigen Lösung tritt der Geruch des Dimethylanilins auf. Durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Silberoxyd erhält man die stark alkalisch reagierende Ammoniumbase; das aus derselben bereitete Chloroplatinat krystallisiert aus mäßig konzentrierter Salzsäure in kleinen gelblichen Prismen. Das Chloraurat krystallisiert schlecht. Eine wäßrige Lösung des Bromids wird auf Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin getrübt; ob hierbei Hydrazonbildung stattfindet, wurde nicht festgestellt.

Phenacyl-benzyl-methyl-phenyl-ammoniumbromid²⁾

wird auf dieselbe Weise, wie das oben beschriebene Präparat, aus Methyl-benzyl-anilin und Phenacylbromid hergestellt. Das Reaktionsprodukt bildet einen festen Krystallkuchen, der aus Alkohol-Äther umkrystallisiert wird. Feine, farblose Nadeln, die sich bei 149—150° zersetzen.

0.4211 g Sbst.: 13.4 ccm N (7°, 733 mm).

C₂₂H₂₂ONBr. Ber. N 3.54. Gef. N 3.65.

Bei einem Versuch, die Ketogruppe mit Hilfe von Natrium-amalgam zu reduzieren, trat Zersetzung des Ammoniumsalzes ein.

Phenacyl-äthyl-methyl-phenyl-ammoniumbromid³⁾.

Aus Methyl-äthyl-anilin und Bromacetophenon; die Mischung ist nach 24 Stunden zu einer krystallinischen kompakten Masse erstarrt. Die durch Umlösen aus wenig siedendem Alkohol erhaltenen Krystalle zersetzen sich gegen 145°.

¹⁾ Die Brombestimmung kann nicht direkt gewichtsanalytisch ausgeführt werden, da sich anscheinend eine stabile Doppelverbindung des Bromsilbers mit dem quartären Ammoniumnitrat bildet, wodurch doppelt so viel Brom gefunden wird, wie bei der Bestimmung nach Carius. 0.125 g Sbst.: 0.1122 g AgBr (durch direkte Fällung), entsprechend 51.56 % Brom.

²⁾ Dargestellt von Dr. F. Oberheide.

³⁾ Dargestellt von Dr. O. Wedekind.

0.2006 g Sbst.: 0.4499 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.1355 g Sbst.: 0.0762 g AgBr (nach Carius).

C₁₇H₂₀ONBr. Ber. C 61.08, H 5.99, Br 23.95.

Gef. » 61.17, » 6.16, » 24.10.

Das in der üblichen Weise hergestellte *d*-Bromcamphersulfonat der Phenacyl-ammoniumbase hatte so unerquickliche Eigenschaften, daß es zu Spaltungsversuchen nicht geeignet erschien.

Dagegen konnte das

Phenacyl-äthyl-methyl-phenyl-ammonium-
d-camphersulfonat

näher untersucht werden.

10 g Bromid wurden mit derselben Menge *d*-camphersulfonsaurem Silber innig verrieben und in dem Aceton-Essigester-Gemisch 2 Stdu. auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Abfiltrieren vom Bromsilber und Einengen des Filtrats bei vermindertem Druck wurden farblose Kryställchen erhalten, welche sich bei 176° zersetzten.

0.1437 g Sbst.: 0.3507 g CO₂, 0.0929 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 0.8774 g BaSO₄.

C₂₇H₃₅O₅NS. Ber. C 66.80, H 7.20, S 6.60.

Gef. » 66.56, » 7.23, » 6.43.

Die Spaltungsversuche mit diesem Camphersulfonat wurden, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist, mit verschiedenen Lösungsmitteln — und zwar unter wechselnden Bedingungen — vorgenommen.

Nr.	Substanz in g	ccm H ₂ O Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungs- mittel
1	0.1565	10 H ₂ O 1 decm	+ 0.17°	+ 10.86°	+ 52.7	Aceton und Essigester
2	0.3900	20 H ₂ O 1 decm	+ 0.20°	+ 10.26°	+ 47.7	do.
3	0.3621	10 H ₂ O 1 decm	+ 0.37°	+ 10.22°	9.56	Aceton und Äther
4	0.2402	20 H ₂ O 2 decm	+ 0.25°	+ 10.41°	+ 50.48	do.

Da die beobachteten Molekulardrehungen sich in der Nähe des Wertes der Molekulardrehung des *d*-Camphersulfosäureions ($[M]_D = +51.7^\circ$) bewegen, so war auf eine erfolgreiche Spaltung nicht zu rechnen: tatsächlich erwiesen sich die zur Kontrolle durch Fällung mit Jodkaliumlösung dargestellten Phenacyl-ammoniumjodide der einzelnen Fraktionen als inaktiv.

Tübingen, Ende Juli 1908.