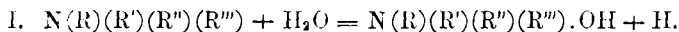


### 234. Bruno Emmert: Über die Elektrolyse von Trialkyl-phenyl-ammoniumjodiden.

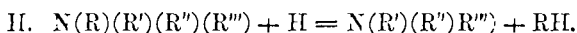
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. April 1909.)

Bei der Elektrolyse der wäßrigen Lösung eines quaternären Ammoniumsalzes ist an der Kathode eine Entladung von Ammoniumionen und damit die Bildung von ungesättigten und unbeständigen Atomkomplexen  $N(R)(R')(R'')(R''')$  zu erwarten. Analog den durch Entladung von Alkalimetallionen entstehenden Metallatomen können sich diese Komplexe mit Wasser unter Bildung von quaternären Ammoniumhydroxyden umsetzen:



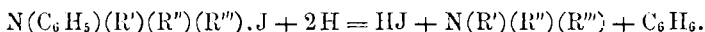
Daneben erscheinen aber andere Umsetzungen dieser Reste nicht ausgeschlossen. So können dieselben z. B. nach Gleichung II mit dem durch Entladung von Wasserstoffionen an der Kathode entstehenden atomaren Wasserstoff reagieren:



Während ich nun bei einem rein aliphatischen, quaternären Ammoniumsalz (Tetramethylammoniumjodid) eine derartige Reaktion (II) nicht beobachten konnte, tritt sie bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen von quaternären Aniliniumjodiden an Bleikathoden in reichlichem Maße ein, und zwar verbindet sich der Wasserstoff nur oder fast nur mit dem Phenylrest zu Benzol, während daneben aliphatische Trialkylamine entstehen. Ich habe so Trimethylamin aus Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid, Dimethyl-äthylamin aus Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid, Methyl-diäthylamin aus Methyl-diäthyl-phenyl-ammoniumjodid, Methyl-äthyl-propylamin aus Methyl-äthyl-propyl-phenyl-ammoniumjodid in Ausbeuten bis zu 77% der theoretisch möglichen Menge erhalten.

An Platin Kathoden habe ich die gleiche Reaktion nicht nachweisen können. Es scheint also für ihr Zustandekommen eine hohe kathodische Überspannung notwendig zu sein. Vielleicht spielen aber auch intermediär sich bildende Bleiverbindungen eine Rolle.

Neben der in Gleichung II gegebenen Auffassung der Reaktion ist eine andere möglich, nach welcher undissoziierte Moleküle des quaternären Ammoniumsalzes reduziert werden:



Sie scheint mir aber nicht gerechtfertigt, weil die Reaktion ausbleibt, wenn statt Wasser als Lösungsmittel 20-prozentige Schwefelsäure oder Natronlauge verwendet wird.

#### Experimentelles.

Die Elektrolyse führte ich in dem von Tafel<sup>1)</sup> für die elektrolytische Reduktion größerer Substanzmengen konstruierten Elektrolyseur aus. Der Raum zwischen Kathode und Tonzelle wurde mit einem ringförmigen Stopfen, durch welchen Thermometer und Gasableitungsrohr führten, gasdicht verschlossen. In den Kathodenraum wurden 40 g des Trialkyl-phenyl-ammoniumjodids, in Wasser zu 200 ccm gelöst, eingefüllt. Die benetzte Kathodenfläche betrug ungefähr 200 qcm. Der Anodenraum enthielt 10-prozentige Natriumcarbonatlösung. Elektrolysiert wurde 2½ Stunden lang mit einem Strom von 30 Ampere. Die Temperatur im Kathodenraum schwankte bei Wasserkühlung zwischen 30° und 40°. Die während der Elektrolyse entwickelten Gase habe ich, um Trialkylamin und den größeren Teil der Benzoldämpfe zurückzuhalten, durch drei mit Salzsäure beschickte Péligot-Röhren geleitet. Damit der Rest des Benzols nicht verloren ging, mußten die Gase noch gekühlte Waschflaschen mit Alkohol passieren. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Inhalt der Péligot-Röhren vom Benzol getrennt und zur Trockne gedampft. Der Trockenrückstand enthielt als Chlorhydrat fast das sämtliche, während der Elektrolyse entstandene Trialkylamin. Die Kathodenflüssigkeit reagierte nach Beendigung der Elektrolyse — zum Teil durch Natron, welches aus dem Anodenraum stammte, — stark alkalisch. Bei jedem Versuch wurde die eine Hälfte derselben ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Verdunsten höchstens 0.2 g eines Öls, welches nach Geruch und Löslichkeitsverhältnissen ein Dialkylanilin zu sein schien. Die andere Hälfte der Kathodenflüssigkeit wurde mit Kalilauge versetzt und in Salzsäure destilliert; doch konnten auf diese Weise nur noch ganz untergeordnete Mengen von unreinem Trialkylaminchlorhydrat gewonnen werden. Der an der Kathode entstehende Wasserstoff hatte also fast alles Trialkylamin und alles Benzol in die Absorptionsgefäße gerissen.

Zu jeder Elektrolyse der beschriebenen Art führte ich in zehnfach kleinerem Maßstabe einen Parallelversuch aus, bei welchem durch Messung des entwickelten Wasserstoffs nach der Tafelschen Methode<sup>2)</sup> festgestellt wurde, daß die Reaktion nach 100—130 Minuten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2223 und 2226 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 2216 u. f. [1900].

ihr Ende erreicht, ferner, daß dieses Ende schon eintritt, während ein Teil des Trialkyl-phenyl-ammoniumjodids noch unverbraucht ist.

Bemerkt sei noch, daß sich alle Kathoden während der Elektrolyse mit einer Bleischwamm-schicht bedeckten, obwohl sie vor jedem Versuch mit Seesand abgerieben und nicht präpariert wurden.

#### Trimethylamin aus Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid.

In der oben beschriebenen Weise wurden 40 g Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid verarbeitet und daraus 11.5 g (77% der theoretisch möglichen Menge) Trimethylamin-chlorhydrat neben nahezu 9 g (75%) Benzol gewonnen. Das Chlorhydrat wurde für die Analyse durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther fast ohne Verlust gereinigt. Schmelzpunkt unter Zersetzung 272—277°. Delépine<sup>1)</sup> gibt an 271—275°.

0.2933 g Sbst.: 0.4090 g CO<sub>2</sub>, 0.2840 g H<sub>2</sub>O. — 0.1549 g Sbst.: 20.0 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1624 g Sbst.: 0.2440 g AgCl.

C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>NCl. Ber. C 37.69, H 10.47, N 14.66, Cl 37.17.

Gef. » 38.03, » 10.75, » 14.85, » 37.17.

#### Dimethyl-äthyl-amin aus Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid.

Aus 40 g Ausgangsmaterial wurden 11 g (69% der nach der Theorie möglichen Menge) Dimethyläthylamin-chlorhydrat und 7.4 g Benzol erhalten. Das gereinigte Produkt wurde analysiert.

0.1702 g Sbst.: 19.1 ccm N (15°, 755 mm). — 0.2400 g Sbst.: 0.3164 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>NCl. Ber. N 12.79, Cl 32.42.

Gef. » 13.05, » 32.58.

#### Methyl-diäthyl-amin aus Methyl-diäthyl-phenyl-ammoniumjodid.

Die Ausbeute an Methyl-diäthylamin-chlorhydrat, ebenso wie an Benzol betrug 68% der theoretisch möglichen Menge. Aus dem Chlorhydrat wurde durch konzentrierte Kalilauge die Base in Freiheit gesetzt. Der Siedepunkt wurde in Übereinstimmung mit Passon<sup>2)</sup> zu 63—65° gefunden.

0.1802 g Sbst.: 0.4534 g CO<sub>2</sub>, 0.2456 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 68.96, H 14.94.

Gef. » 68.62, » 15.14.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [7] 8, 451 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1681 [1891].

Methyl-äthyl-propyl-amin aus Methyl-äthyl-propyl-phenyl ammoniumjodid.

Das Ausgangsprodukt wurde nach den Angaben von Claus und Hirzel<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Methyl-propyl-anilin mit Jodäthyl als sirupartige Masse erhalten. Die Lösung in Wasser wurde vor der Elektrolyse zur Befreiung von unverändert gebliebenen Substanzen ausgeäthert und der Äther durch einen Luftstrom vertrieben. Der Gehalt, der in den Kathodenraum eingefüllten Lösung wurde durch eine Jodbestimmung zu 42 g bestimmt. Es wurden 9 g (47.5% der theoretisch möglichen Menge) Methyläthylpropylamin-chlorhydrat erhalten.

0.1093 g Sbst.: 10.0 ccm N (14°, 742 mm). — 0.1330 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

$C_6H_{16}NCl$ . Ber. N 10.18, Cl 25.82.  
Gef. » 10.50, » 25.56.

Ähnliche Versuche mit Pyridinalkylverbindungen sind im Gange.

235. Giacomo Ciamician und P. Silber.

Chemische Lichtwirkungen.

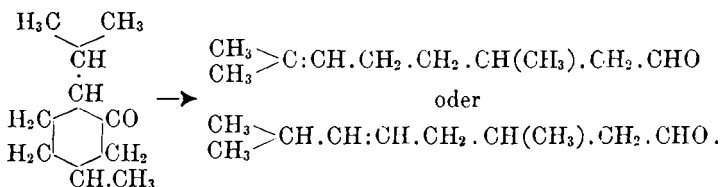
[XV. Mitteilung.]

(Eingegangen am 27. April 1909.)

Die nachfolgende Mitteilung enthält einige Beobachtungen, die sich auf das Verhalten des Menthons gegenüber dem Licht beziehen; diese Versuche bilden somit die Fortsetzung unserer XI. Mitteilung<sup>2)</sup>.

Hydrolyse des Menthons.

Bekanntlich unterliegt das Menthon in verdünnt-alkoholischer Lösung unter dem Einfluß des Lichts einer doppelten Spaltung: es entsteht einerseits Decylsäure und gleichzeitig ein Aldehyd, der isomer mit dem Citronellal ist. Die Konstitution dieses letzteren war indessen bezüglich der Lage der doppelten Bindung noch unsicher. Die Spaltung des Menthons konnte zu einer der beiden folgenden Formeln führen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **19**, 2786 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 2419 [1907].