

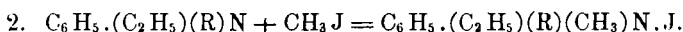
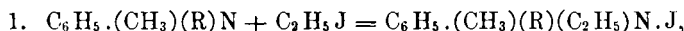
242. Emil Fröhlich: Versuche zur Darstellung isomerer asymmetrischer Ammoniumverbindungen.

[Aus dem Synthet. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. April 1909.)

Die vielfachen Versuche, isomere asymmetrische Ammoniumverbindungen zu erhalten¹⁾, sind bisher resultatlos geblieben. Als statt der bisher üblichen Methode, verschiedene Halogenalkyle an verschiedene Tertiärbasen anzulagern, ähnliche Versuche mit Alkylsulfaten angestellt wurden, blieben die gewünschten Resultate gleichfalls aus.

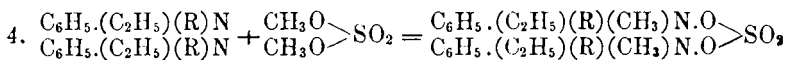
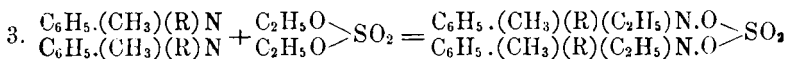
Von Alkyljodiden habe ich hier Methyl- und Äthyljodid angewandt und solche Tertiärbasen, bei denen die Addition von obigen Alkyljodiden ohne merkliche Wärmetönung verläuft, um eventuelle Umlagerungen der Radikale am Stickstoff zu vermeiden. Diese erste Serie wurde nach folgendem Schema durchgeführt, wobei einzelne Versuche schon in der Literatur angeführt sind:



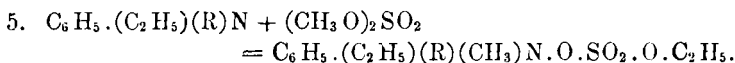
R = Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Allyl, Benzyl.

Nicht in allen Fällen konnten die Additionsprodukte zur Krystallisation gebracht werden; gelang es jedoch, so waren in allen Fällen die Ammoniumjodide nach 1 und 2 vollkommen identisch.

In der zweiten Serie kamen Diäthylsulfat und Dimethylsulfat zur Anwendung; doch die Reaktion verlief nicht nach dem zu erwartenden Schema:



sondern es bildeten sich alkylschwefelsaure Ammoniumsalsze, indem sich bloß eine Molekel Tertiärbase anlagerte:



Durch diese anders verlaufende Reaktion war die Möglichkeit, zu isomeren Ammoniumverbindungen nach 3 und 4 zu gelangen, genommen. Die meisten dieser Ammoniumverbindungen waren nicht

¹⁾ Wedekind, Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, 2. Auflage. — Wedekind, Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, 1909.

zur Krystallisation zu bringen, nur in dem einen Falle, $R = \text{Benzyl}$, konnten feste Produkte erhalten werden, wobei nach Schema 5 methylschwefelsaures Phenyl-äthyl-benzyl-methyl-ammonium entsteht. Bei Anwendung von Diäthylsulfat nach Schema 3 trat eine Ausweichreaktion ein, gegenseitige Verdrängung von Radikalen¹⁾, indem der Äthylrest durch das Radical Benzyl ersetzt worden war, so daß als isoliertes Produkt äthylschwefelsaures Phenyl-dibenzyl-methyl-ammonium erhalten wurde.

Als aus den erhaltenen leichtlöslichen Sulfaten durch Umsetzung mit Jodkalium in wäßriger Lösung die schwerer löslichen Ammoniumjodide dargestellt wurden, erwiesen sich diese als identisch mit denen, die durch direkte Addition von Alkyljodiden an die Tertiärbasen, Serie I, erhalten worden waren.

Versuche mit Alkylnitratem erwiesen sich als aussichtslos, da die Addition von Alkylnitrat äußerst langsam zu verlaufen scheint.

Experimentelles.

Bei allen Versuchen wurde das Gemisch von Tertiärbase und Alkyljodid, bezw. Alkylsulfat, in zugeschmolzenen Reagensgläschen aufbewahrt und das Reaktionsprodukt erst nach einem Jahr untersucht.

Von den in Betracht kommenden Tertiärbasen sind folgende in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Äthyl-butyl-anilin aus 60 g Äthylanilin und 92 g Butyljodid. Von letzterem wurde anfangs nur ein Teil zugesetzt, das Gemisch auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang erwärmt und dann mit Natronlauge behandelt.

Darauf wird das abgeschiedene Öl mit einer zweiten Portion Butyljodid behandelt usw., wodurch eine bessere Ausbeute erzielt wird. Öl vom Sdp.₇₆₀ 237—242°, Ausbeute 35 g.

0.1869 g Sbst.: 0.4427 g CO₂, 0.1821 g H₂O. — 0.1793 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₂H₁₉N. Ber. C 81.36, H 10.74, N 7.91.

Gef. » 81.32, » 10.90, » 8.01.

Äthyl-isobutyl-anilin aus 60 g Äthylanilin und 92 g Isobutyljodid wie oben dargestellt. Öl vom Sdp.₇₇₀ 228—231°, Ausbeute 26 g.

0.1731 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 772 mm).

C₁₂H₁₉N. Ber. N 7.91. Gef. N 8.40.

I. Serie: Addition von Alkyljodiden.

A. 4.47 g Methyl-propyl-anilin und 4.68 g Äthyljodid. Die Mischung war halb fest geworden, aus ihr konnten jedoch keine Krystalle gewonnen werden²⁾. — 4.89 g Äthyl-propyl-anilin und 4.26 g Methyljodid. Honigartige Masse wie oben.

¹⁾ Vergl. Wedekind: Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs.

²⁾ Diese Berichte 19, 2786 [1886].

B. 4.47 g Methyl-isopropyl-anilin und 4.68 g Äthyljodid. Öl und Krystalle. Letztere wurden mit Aceton gewaschen. Kleine vierkantige Tafeln vom Schmp. 160° (variabel, je nach dem Erhitzen): Methyl-isopropyl-phenyl-äthyl-ammoniumjodid.

0.3506 g Sbst.: 0.2638 g AgJ.

$C_{12}H_{20}NJ$. Ber. J 41.64. Gef. J 41.65.

4.89 g Äthyl-isopropyl-anilin und 4.26 g Methyljodid. Krystallkuchen. Prismen vom Schmp. 160° wie oben: Äthyl-isopropyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid.

0.5116 g Sbst.: 0.3934 g AgJ.

$C_{12}H_{20}NJ$. Ber. J 41.64. Gef. J 41.55.

C. 4.89 g Methyl-butyl-anilin und 4.68 g Äthyljodid. Öl und Krystalle. Aufarbeitung der Krystalle, auch in allen weiteren Fällen, wie oben. Prismen Schmp. 142° (variabel): Methyl-butyl-phenyl-äthyl-ammoniumjodid.

0.7306 g Sbst.: 0.5346 g AgJ.

$C_{13}H_{22}NJ$. Ber. J 39.81. Gef. J 39.53.

5.31 g Äthyl-butyl-anilin und 4.26 g Methyljodid. Krystallkuchen. Prismen Schmp. 142° wie oben: Äthyl-butyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid.

0.5316 g Sbst.: 0.3930 g AgJ.

$C_{13}H_{22}NJ$. Ber. J 39.81. Gef. J 39.94.

D. 4.89 g Methyl-isobutyl-anilin und 4.68 g Äthyljodid. Honigartige Masse. Es konnten keine Krystalle erhalten werden. — 3.15 g Äthyl-isobutyl-anilin und 2.84 g Methyljodid. Dicke Masse wie oben.

E. 4.41 g Methyl-allyl-anilin und 4.68 g Äthyljodid¹⁾. Honigartige Masse, die beim Reiben fest wurde. Schmp. 75—80°, Prismen aus $CaCl_2$. 4.83 g Äthylallylanilin und 4.26 g Methyljodid, wie oben²⁾.

F. 3.94 g Methyl-benzyl-anilin und 3.12 g Äthyljodid. Öl und Krystalle. Prismen Schmp. 143° (variabel)³⁾. — 4.22 g Äthyl-benzyl-anilin und 2.84 g Methyljodid. Öl und Krystalle. Prismen Schmp. 143°, wie oben⁴⁾.

II. Serie: Addition von Dialkylsulfaten.

Bei folgenden Versuchen wurden 2 Mol. Tertiärbase und 1 Mol. Dialkylsulfat angewandt, und da von der Base nur eine Molekel in Reaktion trat, so blieb auch in allen Fällen die zweite Molekel unverändert zurück.

A. 2.98 g Methyl-propyl-anilin und 1.54 g Diäthylsulfat. Es hatte sich eine honigartige Masse abgesetzt, die nicht in Reaktion getretene

¹⁾ Wedekind, diese Berichte **32**, 526 [1899].

²⁾ Diese Berichte **32**, 526 [1899].

³⁾ Jones, Journ. Chem. Soc. **85**, 224.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **85**, 224.

zweite Molekel Tertiärbase schwamm oben auf. Krystalle konnten nicht erhalten werden. — 3.26 g Äthyl-propyl-anilin und 1.26 g Dimethylsulfat. Resultat wie oben.

B. 2.98 g Methyl-isopropyl-anilin und 1.54 g Diäthylsulfat. Resultat wie oben. — 3.26 g Äthyl-isopropyl-anilin und 1.26 g Dimethylsulfat. Resultat wie oben.

C. 2.36 g Methyl-butyl-anilin und 1.54 g Diäthylsulfat. In der dünnflüssigen Masse hatten sich einige Krystalle abgesetzt, die sich jedoch bei der weiteren Verarbeitung wieder verflüssigten. — 3.54 g Äthyl-butyl-anilin und 1.26 g Dimethylsulfat. Dickflüssige Masse.

D. 2.36 g Methyl-isobutyl-anilin und 1.54 g Diäthylsulfat. Neben der dickflüssigen Masse einige Krystalle, die aber nicht isoliert werden konnten. — 3.54 g Äthyl-isobutyl-anilin und 1.26 g Dimethylsulfat. Dickflüssige Masse.

E. 2.94 g Methyl-allyl-anilin und 1.54 g Diäthylsulfat. Resultat wie oben. — 3.22 g Äthyl-allyl-anilin und 1.26 g Dimethylsulfat. Resultat wie oben.

F. 3.94 g Methyl-benzyl-anilin und 1.54 g Diäthylsulfat. Dickflüssige, teilweise krystallinische Masse, die beim Anreiben mit Aceton und Äther krystallinisch wurde. Aus Aceton umkrystallisiert, kleine Warzen; Schmp. 140°, löslich in Wasser, Aceton, Alkohol.

Als der Versuch im größeren wiederholt wurde, und zwar ein Mol. auf ein Mol., blieb keine unveränderte Tertiärbase zurück. Ausbeute 40%, der Rest war eine dickflüssige Masse. Die Analyse zeigte, daß das äthylschwefelsaure Methyl-dibenzyl-phenyl-ammonium vorliegt.

0.3650 g Sbst.: 0.2180 g BaSO₄. — 0.4600 g Sbst.: 0.2700 g Ba SO₄.

C₃₂H₄₀O₄N₂S, Normale Diammoniumverbindung. Ber. S 5.84.

C₁₈H₂₅O₄NS, » Monoammoniumverbindung. » » 9.11.

C₂₃H₂₇O₄NS, (siehe oben) » » 7.75.

Gef. » 8.19, 8.01.

Durch langsames Zugeben einer verdünnten Lösung von Jodkalium in Wasser zu der gleichfalls verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes fiel das Methyl-phenyl-dibenzyl-ammoniumjodid in kleinen Prismen aus; Schmp. 130°. Durch Lösen in warmem Alkohol und Zusatz von Wasser konnte das Jodid in schönen, farblosen Prismen erhalten werden. Schmp. 135°.

0.2880 g Sbst.: 0.1620 g AgJ.

C₂₁H₂₂NJ. Ber. J 30.61. Gef. J 30.59.

Das Salz erwies sich als vollkommen identisch mit dem aus Methylbenzylanilin und Benzyljodid hergestellten Salze¹⁾, vom Schmp. 135°.

0.3216 g Sbst.: 0.1802 g AgJ.

C₂₁H₂₂NJ. Ber. J 30.61. Gef. J 30.28.

10.5 g Äthyl-benzyl-anilin und 3.1 g Dimethylsulfat. Dickflüssige Masse, die beim Behandeln mit Aceton-Äther krystallinisch wurde.

¹⁾ Jones, Journ. Chem Soc. 83, 1400.

Aus Aceton-Äther umkrystallisiert, große farblose Prismen, Schmp. 120° (variabel); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Bei der Anwendung von 1 Mol. Tertiärbase auf 1 Mol. Dimethylsulfat hinterblieb keine Base. Ausbeute 50% an methylschwefelsaurem Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-ammonium.

0.2700 g Stbst.: 0.1920 g BaSO₄.

C₃₂H₄₀O₄N₂S. Diammoniumverbindung. Ber. S 5.84.

C₁₇H₂₃O₄NS. Monoammoniumverbindung. » » 9.50.

Gef. » 9.75.

Durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Jodkalium wurde das normale Produkt Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid vom Schmp. 143° erhalten, das sich als vollkommen identisch mit dem bekannten erwies. (Vergl. I. Serie.)

243. Franz Sachs und Hans Kantorowicz: Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Küpenfarbstoffe. I. Indigo.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. April 1909.)

Die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Substanzen mit ungesättigten Gruppen wurde bisher meist in der Weise bewerkstelligt, daß man in die Grignard-Lösung eine ätherische, benzolische usw. Lösung des Körpers einfließen ließ, an den sich die metallorganische Komponente addieren sollte. Im vorigen Jahr¹⁾ haben wir an einem Beispiel, der arsenigen Säure¹⁾, gezeigt, daß auch Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, dieser Reaktion unterworfen werden können, wenn man sie in fein gepulvertem Zustand in die Lösung der metallorganischen Verbindung einträgt.

Auch eine Reihe von Küpenfarbstoffen kann überraschend glatt mit Grignardscher Lösung zur Reaktion gebracht werden. In der heutigen Abhandlung wollen wir unsere bisherigen Resultate bei Anwendung von Indigo für diese Reaktion mitteilen, wenn wir auch noch nicht mit völliger Sicherheit wissen, welche Konstitution die hierbei entstehenden Additionsverbindungen besitzen.

Wenn man gut getrockneten, synthetischen Indigo in die auf übliche Weise hergestellte Lösung von Magnesium in einer organischen Halogenverbindung und Äther pulverförmig einträgt, so erfolgt mo-

¹⁾ Diese Berichte 41, 2767 [1908].