

292. Bruno Emmert: Über die Elektrolyse quaternärer Pyridinium- und Chinoliniumsalsze.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

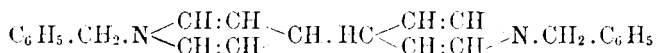
(Eingegangen am 22. Mai 1909.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ habe ich ein Verfahren mitgeteilt, welches durch Elektrolyse wäßriger Lösungen quaternärer Aniliniumsalze an der Kathode zu tertiären aliphatischen Aminen führt. Bei der leichten Ausführbarkeit der Elektrolyse und der Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials dürfte sich die Methode als bequemste Darstellungsweise verschieden substituierter Trialkylamine empfehlen.

Um die Anwendbarkeit der Methode auch auf einem anderen Gebiete zu prüfen, elektrolysierte ich neuerdings quaternäre Pyridinium- und Chinoliniumsalsze in der Hoffnung, auch hier zu tertiären Stickstoffverbindungen zu kommen. Ich ging dabei von folgender Erwägung aus: Wird ein quaternäres Pyridiniumsalz, z. B. Benzyl-pyridiniumchlorid, in wäßriger Lösung elektrolysiert, so werden sich durch Entladung der Kationen ungesättigte Atomkomplexe,



bilden. Zum Teil werden diese unter Bildung von Benzyl-pyridiniumhydroxyd auf das Lösungswasser zersetzend einwirken; bei einem anderen Teil der Komplexe wird aber möglicherweise der Stickstoff in die dreiwertige Form überzugehen suchen. Es kann dies nur geschehen, indem die Bindung des Stickstoffs in den Pyridinkern zurückgezogen wird. Dadurch wird aber eine Valenz eines Kohlenstoffatoms des Pyridinkerns frei. Diese kann sich mit dem an der Kathode entstehenden Wasserstoff sättigen, oder es können sich zwei Pyridinkerne an einander lagern, wobei z. B. ein Körper von der Formel



entstehen kann. Es bleibt allerdings fürs erste dahingestellt, ob sich die beiden Kerne in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung binden werden. Tatsächlich erhielt ich bei der Elektrolyse an Platinkathoden einen Körper, welcher mit dem von A. W. Hofmann²⁾ dargestellten Dibenzyl-dihydrobipyridyl identisch ist. Entsprechend erhielt ich aus Methyl-chinoliniumjodid und Äthyl-chinoliniumjodid Produkte, welche wohl als das noch unbekannte Dimethyl-dihydro-bichinolyl und Diäthyl-dihydro-bichinolyl aufzufassen sind. Ihr Studium wird noch fortgesetzt. Auch für den von Hofmann erhaltenen Körper

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1507 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **14**, 1503 [1881].

ist der Ort der Verbindung der beiden Pyridinkerne nicht bestimmt. Hofmann nahm zwar die Bindung in *o*-Stellung an, ohne sie aber zu beweisen.

Experimentelles.

Die Elektrolyse wurde in dem von Tafel¹⁾ zur elektrolytischen Reduktion kleiner Substanzmengen konstruierten, geschlossenen Apparat ausgeführt; nur wurde an Stelle der Bleikathode eine zylindrische Platinkathode von 1 cm Durchmesser eingesetzt. In den Anodenraum wurde 10-prozentige Natriumcarbonatlösung, in den Kathodenraum 3 g der zu elektrolysierenden Substanz in Wasser zu 30 ccm gelöst eingefüllt. Elektrolysiert wurde mit 3 Ampere solange, bis durch Messung des von Beginn ab in reichlicher Menge entwickelten Wasserstoffs nach der Tafelschen²⁾ Methode festgestellt werden konnte, daß die Reaktion ihr Ende erreicht hatte. Es war dies bei den Pyridiniumsalzen nach 100, bei den Chinoliniumsalzen nach 40 Minuten der Fall. Die Temperatur der Kathodenflüssigkeit wurde während der Elektrolyse durch Eintauchen des Elektrolyseurs in warmes Wasser auf 50—60° gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei die neu gebildeten Körper, welche sich als Öl abgeschieden hatten, erstarrten. Sie wurden zur Reinigung in Äther gelöst, kurze Zeit mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach Verdampfen der Hauptmenge des Äthers mit Alkohol gefällt.

Dibenzyl-dihydro-bipyridyl aus Benzyl-pyridiniumchlorid.

Aus 3 g Benzyl-pyridiniumchlorid wurden 1.3 g Dibenzyl-dihydro-bipyridyl gewonnen. Dieses hat alle von A. W. Hofmann beschriebenen Eigenschaften. Es krystallisiert in Nadeln, welche bei längerem Liegen verharzen und reduziert schon in der Kälte Silbernitrat. In Salzsäure löst es sich langsam; aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Natronlauge ein völlig verändertes, amorphes Produkt aus. Die Analyse des Dibenzyl-dihydro-bipyridyls ergab:

0.1420 g Sbst.: 0.4410 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.2202 g Sbst.: 16.9 ccm N (19°, 744 mm).

C₂₄H₂₁N₂. Ber. C 84.71, H 7.06, N 8.24.
Gef. » 84.69, » 7.25, » 8.63.

Aus Äthyl-pyridiniumbromid erhielt ich auf dieselbe Weise Diäthyl-dihydro-bipyridyl. Doch ist diese Substanz, wie auch A. W. Hofmann angibt, derartig unbeständig, daß sie nicht analysiert werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2216 [1900].

²⁾ Diese Berichte **33**, 2216 u. f. [1900].

Dimethyl-dihydro-bichinolyl aus Methyl-chinoliniumjodid.

Die Ausbeute an Dimethyl-dihydro-bichinolyl betrug 20% der theoretisch möglichen Menge. Dasselbe fällt aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Alkohol in Flocken aus, deren kristallinische Natur sich erst unter dem Mikroskope zeigt. Es scheint beständiger wie das Dibenzyl-dihydro-bipyridyl zu sein. Silbernitrat reduziert es in der Wärme. Aus der Lösung in Salzsäure fallen auf Natronzusatz amorphe Flocken.

0.2973 g Subst.: 24.75 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{20}H_{20}N_2$. Ber. N 9.72. Gef. N 9.49.

Diäthyl-dihydro-bichinolyl aus Äthyl-chinoliniumjodid.

Das Diäthyl-dihydro-bichinolyl bildet sich in einer Ausbeute von etwa 20%. Es hat alle Eigenschaften mit dem Dimethyl-dihydro-bichinolyl gemeinsam.

0.1252 g Subst.: 0.3824 g CO_2 , 0.0875 g H_2O .

$C_{22}H_{24}N_2$. Ber. C 83.54, H 7.57.

Gef. » 83.29, » 7.76.

Versuche, die Methode auf quaternäre Aniliniumsalze auszudehnen, in welche Alkoholgruppen, Estergruppen usw. als Substituenten eingetreten sind, habe ich begonnen. Ich bitte die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

293. A. Kaufmann und A. Albertini: Über Cyan-cyclaminane¹⁾.

[I. Mitteilung: Acridin-Reihe.]

(Eingegangen am 29. April 1909.)

Die Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate der Cyclammoniumbasen verläuft nach den ausführlichen Untersuchungen von H. Decker unter Bildung von Cyclaminanolen (Oxydihydrobasen), indem die Hydroxylgruppe der primär entstehenden Ammoniumbasen vom Stickstoffatome zu einem Kohlenstoffatome des Cyclamins wandert²⁾.

Die Umlagerung wird dabei aufgefaßt als eine innerhalb des Moleküls verlaufende normale Zersetzung des quartären Ammoniumhydroxyds,

¹⁾ Die Bezeichnung erfolgt in Anlehnung an die Nomenklatur Deckers. Diese Berichte **38**, 2496 [1905]. Cyclaminan = Dihydrocyclamin.

²⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] **47**, 222 [1893]; diese Berichte **25**, 3326 [1892] und folgende Abhandlungen über einige Ammoniumverbindungen.