

geengten Ätherausschüttelung wurde die Säure durch Sodalösung entzogen. Die von Äther befreite, klare, sodaalkalische Lösung, angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert, lieferte nach dem Abdestillieren des mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Ätherauszugs die Säure als strahlig-krystallinische Masse, die aus leicht flüchtigem Petroläther in langen, farblosen Nadeln krystallisierte. Die Ausbeute betrug 75—80% der Theorie. Für die Analyse wurde die Säure aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 47—48°.

0.2268 g Sbst.: 0.5986 g CO<sub>2</sub>, 0.1421 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.00, H 6.66

Gef. » 71.98, » 7.01.

Der Ätherauszug, welchem die Säure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen worden war, lieferte nach dem Verdunsten eine noch nicht näher untersuchte, angenehm riechende, neutrale Masse, die nach einiger Zeit zum Teil krystallinisch erstarrte. Der riechende Bestandteil war mit Wasserdämpfen flüchtig, aber nur in sehr geringer Menge vorhanden. Der nichtflüchtige Rückstand bildete ein Gemisch von krystallinischer und amorpher Substanz.

### 572. E. Wedekind: Über das Verhalten ungesättigter Gruppen in quartären Ammoniumsalzen und tertiären Sulfoamiden.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1909.)

Vor kurzem teilte Hermann Emde<sup>1)</sup> in diesen Berichten Beobachtungen über die Spaltung quartärer Ammoniumsalze durch naszierenden Wasserstoff mit. Die in dieser Arbeit enthaltene Angabe, daß es nicht gelingt, an die Äthylendoppelbindung des Trimethylstyryl-ammoniumchlorides  $N(CH_3)_3(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2)Cl$  Wasserstoff anzulagern, veranlaßt mich, in Kürze einige ähnliche Beobachtungen mitzuteilen, die ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Oberheide gemacht habe.

Daß der Ammoniumkomplex tatsächlich die Eigenschaft besitzt, eine Kohlenstoffdoppelbindung gegen die Absättigung mit Wasserstoff resistent zu machen, geht schon aus älteren, z. T. publizierten Versuchen hervor; z. B. kann die Darstellung des *N*-Allyl-tetrahydrochinolins aus Chinolinjodallylat durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure bewirkt werden: daß die Doppelbindung dabei intakt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2590 [1909].

geblieben war, ergab sich aus der Identität der beiden Kombinationen *N*-Allyl-tetrahydrochinolin + Methyljodid und *N*-Methyl-tetrahydrochinolin + Allyljodid <sup>1)</sup>; ebenso ist es bei der Reinigung des Allylanilins <sup>2)</sup> über die Nitrosoverbindung (Spaltung der letzteren durch Zinn und Salzsäure).

Es zeigte sich nun später, daß auch die Kohlenstoffsauerstoffdoppelbindung durch den Ammoniumrest vor der Reduktion geschützt wird; als Hr. Oberheide auf meine Veranlassung versuchte, einige Phenacylammoniumsalze <sup>3)</sup>  $(R)_3N(CH_2.CO.C_6H_5)Hlg$  durch Reduktion mit Natriumamalgam in die entsprechenden Carbinolsalze  $(R)_3N[CH_2.CHI(OH).C_6H_5]Hlg$  umzuwandeln, um so ein asymmetrisches Kohlenstoffatom neben dem asymmetrischen Stickstoff zu erzeugen, fand stets eine totale Zersetzung des Ketoammoniumsalzes statt (unter Bildung freier Base); bei Anwendung von neutralen Reduktionsmitteln erhielt man immer das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Auch bei gewissen Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs haben wir ein unerwartetes Verhalten der Kohlenstoffdoppelbindung beobachtet, allerdings nach ganz anderer Richtung. Als wir das Allylisobutylamin bebüßs Gewinnung einer gemischten Tertiärbase nach der Hinsberg-Marckwaldschen Methode <sup>4)</sup> aus *p*-Toluolsulfoallylisobutylamid durch Erhitzen mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 130—140° darzustellen versuchten, zeigte sich, daß die Abspaltung des Toluolsulforestes, welche sonst ziemlich glatt verläuft, sich hier nicht durchführen läßt. Hier liegt offenbar eine Wirkung der Doppelbindung vor; einer gefälligen Privatmitteilung zufolge hat Marckwald selbst ebenfalls ein Versagen seiner Methode konstatiert bei solchen Sulfoamiden, welche Radikale mit doppelten Bindungen bzw. Benzolringe enthielten. Die ältere Hinsbergsche Methode — Erhitzen mit Salzsäure unter Druck — verläuft auch in dem erwähnten Falle äußerlich glatt, d. h. es wird Toluolsulfosäure abgespalten und das Chlorhydrat einesamins in der berechneten Menge gewonnen; indessen war die aus dem Salz dargestellte Base nicht einheitlich und enthielt sicherlich keine wesentlichen Mengen der gewünschten Tertiärbase. Ob für diesen Mißerfolg ebenfalls die Doppelbindung des Allylrestes verantwortlich zu machen ist (etwa durch teilweise Polymerisation), konnte nicht entschieden werden.

Es sei erwähnt, daß das Ausgangsmaterial — *p*-Toluolsulfoallylisobutylamid — nur auf einem Wege darstellbar ist, nämlich durch

1) E. Wedekind, diese Berichte **35**, 183 [1902].

2) E. Wedekind, diese Berichte **36**, 3791 [1903], Fußnote 2.

3) Vergl. E. Wedekind, diese Berichte **41**, 2802 [1908].

4) Vergl. Ann. d. Chem. **265**, 180 und diese Berichte **32**, 562 [1899].

Einwirkung von Isobutylbromid auf *p*-Toluolsulfo-allylamid; alle Versuche, die Verbindung auch durch Umsetzung von Allyljodid mit *p*-Toluolsulfo-isobutylamid zu gewinnen, waren ergebnislos: man erhält das Isobutylamid stets unverändert zurück. Hier liegen anscheinend Hindernisse sterischer Art vor: der verzweigte Isobutylrest wirkt indessen nur hemmend, wenn er sich bereits am Stickstoff befindet.

#### *p*-Toluolsulfo-allylamid

wurde aus *p*-Toluolsulfochlorid und Allylamin durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge dargestellt; die Ausbeute beträgt 88%. Aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 64–65°.

0.3732 g Sbst.: 23.3 ccm N (20.8°, 744 mm).

$C_{10}H_{13}NO_2S$ . Ber. N 6.64. Gef. N 6.98.

#### *p*-Toluolsulfo-allyl-isobutylamid

entsteht aus obigem Amid durch Erhitzen mit den berechneten Mengen Isobutylbromid und alkoholischem Kali auf 100° in einer Ausbeute von ca. 70%.

Dieses tertiäre Amid ist ein Öl, welches von unverändertem Sulfoallylamid befreit, im übrigen aber nicht weiter gereinigt werden konnte; es ist, wie schon erwähnt, beständig gegen Schwefelsäurechlorhydrin. Die durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 130–150° gewonnene Base zeigte ein Siedintervall von 100–230°; das zugehörige Hydrochlorid krystallisiert aus Alkohol und schmilzt gegen 230°.

#### *p*-Toluolsulfo-isobutylamid

entsteht, wie das Allylamid, aus den Komponenten in einer Ausbeute von 65% der Theorie; es unterscheidet sich von diesem durch die Schwerlöslichkeit in Natronlauge. Der Schmelzpunkt des Isobutylamids liegt bei 78°.

0.2058 g Sbst.: 11.9 ccm N (18.4°, 737 mm).

$C_{11}H_{16}NO_2S$ . Ber. N 6.17. Gef. N 6.41.

Dieses Amid setzt sich weder bei Gegenwart von alkoholischen Kali, noch von Natriumalkoholat in absolut-alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid, Benzyljodid, Allyljodid bzw. Allylbromid um; selbst mit Bromäthyl scheint keine glatte Reaktion zu erfolgen.

Tübingen, im September 1909.