

sphärendruck das Entstehen geringer Mengen von Nitropyridin nachgewiesen werden konnte. Es läßt sich erwarten, daß bei zweckmäßiger Änderung der Versuchsanordnung eine höhere Ausbeute zu erzielen sein wird. Zusatz von Kaliumbisulfat scheint die Reaktion nicht zu begünstigen. Versuche zur Klarlegung der hier auftretenden Fragen sind im Gange.

Hrn. Prof. Dr. Alfred Kirpal sage ich für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der Untersuchungen zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank.

56. Bruno Emmert: Über die Elektrolyse von Dialkyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodiden und über einige Homologe des Cholins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Februar 1912.)

Vor längerer Zeit¹⁾ habe ich über ein Verfahren berichtet, welches durch Elektrolyse der wäßrigen Lösung eines quartären Aniliniumsalzes an Bleikathoden zu tertiären aliphatischen Aminen führt. Während die Methode bis jetzt auf solche quartäre Ammoniumsalze Anwendung fand, welche außer dem Phenylrest nur gesättigte Alkylreste besitzen, versuchte ich neuerdings das Verfahren auch auf Aniliniumsalze mit ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen oder mit Alkoholresten auszudehnen, in der Hoffnung, daß auch hier der Phenylrest abgespalten werde, und ich so zu ungesättigten, aliphatischen Aminen, respektive zu dialkylierten Aminoalkoholen käme. Es zeigte sich nun, daß bei der Elektrolyse von Dimethyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid in sehr guter Ausbeute Propylen und Dimethylanilin entstanden, daß also nicht der Phenylrest, sondern der Allylrest abgespalten wird. Diese Versuche wurden daher nicht weiter ausgedehnt. Bei der Elektrolyse von Dimethyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid und Methyl-äthyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid entstanden dagegen unter Abspaltung der Phenylgruppe reichliche Mengen von [Dimethyl-amino]-alkohol und [Methyl-äthyl-amino]-alkohol. Daueben verlief aber auch noch eine zweite Reaktion, nach welcher einer der aliphatischen Reste abgespalten wurde und sich ein tertiäres Anilin bildete. Diese

¹⁾ B. 42, 1507, 1997 [1909].

letztere Reaktion tritt besonders dann in den Vordergrund, wenn nicht für genügende Kühlung der Kathode gesorgt wird.

Aus dem erhaltenen, noch unbekanntem [Methyl-äthyl-amino]-alkohol konnten durch Anlagerung von Jodalkyl und darauffolgende Behandlung mit feuchtem Silberoxyd einige neue Homologe des Cholins erhalten werden.

Experimentelles.

[Dimethyl-amino]-äthylalkohol aus Dimethyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid.

Das Ausgangsmaterial erhielt ich durch Stehenlassen äquivalenter Mengen Jodmethyl und Methyl-phenyl-äthylalkin bei Zimmertemperatur in quantitativer Ausbeute krystallinisch. Laun¹⁾ bekam durch vierstündiges Erhitzen der Komponenten im Einschlußrohr auf 100° ein nur zum Teil krystallinisch erstarrendes Additionsprodukt.

Die Elektrolyse führte ich in dem von Tafel²⁾ für die Verarbeitung größerer Substanzmengen konstruierten Elektrolyseur aus Blei aus. In den Kathodenraum wurden 40 g Substanz, in Wasser zu 200 ccm gelöst, eingefüllt; der Anodenraum enthielt Natriumcarbonatlösung. Elektrolysiert wurde 2½ Stunden lang mit 30 Amp. Die Temperatur betrug bei Eis- oder Wasserkühlung 19–26°.

Die Kathodenflüssigkeit enthielt nach beendeter Elektrolyse noch viel nicht weiter angreifbares quartäres Salz und war mit einer dünnen Schicht Dialkylanilin bedeckt. Zur Aufarbeitung auf [Dimethyl-amino]-alkohol wurde die Kathodenflüssigkeit stark alkalisch gemacht und soweit als möglich abdestilliert. Das Destillat wurde zur Entfernung von tertiären Anilinen ausgeäthert, mit Salzsäure versetzt und zur Trockene gedampft. Ausbeute an [Dimethyl-amino]-alkohol-Chlorhydrat 49–52% der theoretisch möglichen Menge. Die Base wurde durch Alkali in Freiheit gesetzt. Nach lang andauerndem Trocknen mit Kali und Bariumoxyd betrug der Siedepunkt der immer noch etwas feuchten Substanz 129–133°. Ladenburg³⁾, welcher den [Dimethyl-amino]-alkohol durch Einwirkung von Äthylchlorhydrin auf Dimethylamin erhalten hat, fand als Siedepunkt der gleichfalls noch feuchten Substanz 130–134°. Knorr⁴⁾, welcher es als Spaltprodukt des Methylmorphimethins erhielt, fand 128–130°.

Analysiert wurde das in seideglänzenden Prismen krystallisierende Goldsalz.

¹⁾ B. 17, 676 [1884].

²⁾ B. 33, 2223, 2226 [1900].

³⁾ B. 14, 2408 [1881].

⁴⁾ B. 22, 1114 [1889].

0.2333 g Sbst.: 0.0944 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.2504 g Sbst.: 0.1158 g Au.

C₄H₁₂NOCl₄Au. Ber. C 11.18, H 2.80, Au 45.96.

Gef. » 11.04, » 2.79, » 46.25.

[Methyl-äthyl-amino]-äthylalkohol aus Methyl-äthyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid.

Das Ausgangsmaterial wurde krystallinisch und in theoretischer Ausbeute erhalten, wenn ein Gemisch äquivalenter Mengen Jodäthyl und Methyl-phenyl-äthylalkin 20 Tage bei Zimmertemperatur stehen blieb.

Die Elektrolyse und Aufarbeitung wurde genau wie oben ausgeführt. Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug 8 g oder 44% der nach der Theorie möglichen Menge. Die Base wurde durch Alkali in Freiheit gesetzt, über Bariumoxyd getrocknet und destilliert. Sdp. 149—150°.

0.1735 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.1965 g H₂O.

C₅H₁₃ON. Ber. C 58.25, H 12.62.

Gef. » 58.32, » 12.58.

Das in schönen Prismen krystallisierende Goldsalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

0.3708 g Sbst.: 0.1662 g Au.

C₅H₁₄ONCl₄Au. Ber. Au 44.50. Gef. Au 44.82.

Dimethyl-äthyl-oxäthyl-ammoniumhydroxyd.

Wird zu dem mit wenig absolutem Äther vermischten [Methyl-äthyl-amino]-alkohol die äquivalente Menge Jodmethyl zugesetzt, so beginnt sich bald Dimethyl-äthyl-oxäthyl-ammoniumjodid in weißen Krystallen abzusetzen; nach ein bis zwei Tagen ist die Abscheidung vollendet. Die Analyse des mit Äther gewaschenen Jodids ergab:

0.2069 g Sbst.: 0.1980 g AgCl.

C₆H₁₆ONJ. Ber. J 51.83. Gef. J 51.72.

Die wäßrige Lösung des Jodids wurde mit Silberoxyd geschüttelt. Nach Abdunsten der filtrierten Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck blieb die freie Base als farbloser Sirup zurück, welcher sich beim Stehen an der Luft braun färbt. Zur Identifizierung wurde die Base in einem kleinen Überschuß von Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt. Das Goldsalz krystallisiert wie das des Cholins in langen Prismen, welche sich oft zu farnkrautähnlichen Gebilden zusammenlagern. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Schmelzpunkt unter schwacher Gasentwicklung 276—277°.

0.2842 g Sbst.: 0.1617 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.2899 g Sbst.: 0.1254 g Au.
 C₆H₁₆ONCl₄Au. Ber. C 15.75, H 3.50, Au 43.13.
 Gef. » 15.52, » 3.33, » 43.26.

Methyl-diäthyl-oxäthyl-ammoniumhydroxyd.

Das Jodid dieser Verbindung wurde, wie das obige, aus [Methyl-äthyl-amino]-alkohol und Jodäthyl hergestellt und dann in die freie Base verwandelt.

Das Goldsalz hat die gleichen Eigenschaften, wie das vorige. Schmelzpunkt unter Zersetzung 246—247°.

0.4046 g Sbst.: 0.1698 g Au.
 C₇H₁₈ONCl₄Au. Ber. Au 41.85. Gef. Au 41.97.

Methyl-äthyl-propyl-oxäthyl-ammoniumhydroxyd.

Die Herstellung und Eigenschaften waren den vorausgehenden Verbindungen entsprechend. Merkwürdigerweise schied sich aber das Goldsalz stets als flüssige Schicht ab und war nicht krystallinisch zu erhalten. Zur Identifizierung wurde deshalb aus alkoholischer Lösung das Platinsalz gefällt. Dieses krystallisiert aus Wasser, in welchem es in der Hitze leicht, in der Kälte nicht sehr schwer löslich ist, in oktaedrischer Form wasserfrei.

0.3050 g Sbst.: 0.3023 g CO₂, 0.1507 g H₂O. — 0.4055 g Sbst.: 0.1117 g Pt.
 C₁₆H₄₀O₂N₂Cl₆Pt. Ber. C 27.42, H 5.71, Pt 27.87.
 Gef. » 27.03, » 5.49, » 27.55.

57. A. Werner: Über Spiegelbild-Isomerie bei Eisenverbindungen.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. Februar 1912.)

Für die Beantwortung der Frage, welchen Einfluß die Zentralatome asymmetrisch gebauter Moleküle auf die optische Aktivität ausüben, mußte versucht werden, von möglichst vielen Elementen spiegelbildisomere Verbindungen darzustellen. Andererseits erschien es wichtig, das Äthylendiamin, welches in allen bis jetzt untersuchten spiegelbildisomeren Metallverbindungen als Komponente enthalten ist, durch andere koordinativ zweiwertige Gruppen zu ersetzen, um zu beweisen, daß die spezielle Natur des Äthylendiamins kein ausschlaggebender Faktor für das Auftreten der optischen Aktivität ist. Zu Versuchen in der angedeuteten Richtung schienen sich die Tri- α -dipyridyl-