

43. D. Vorländer und Elisabeth Spreckels: IV. Überführung quartärer Ammoniumsalze in tertiäre Amine mit Natriumalkoholat.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Beim Erhitzen von aromatischen primären Aminen mit Dimethylsulfat ohne Alkalizusatz entsteht ein Gemisch von tertiären, sekundären und unveränderten primären Aminen, so daß die Darstellung von tertiärem Amin in dieser Weise kaum empfohlen werden kann¹⁾. Dagegen führt die Methylierung mit überschüssigem Dimethylsulfat bei Gegenwart von Sodalösung gewöhnlich glatt zu den Endprodukten der Methylierung, zu dem tertiären Amin (das frei ist von sekundärem und primärem Amin) und zum quartären Ammoniumsalz. Es fehlt aber ein gutes Verfahren, um diese quartären Salze in die tertiären Amine zurückzuführen. Früher hat man gewöhnlich die quartären Salze mit Silberoxyd oder Bleihydroxyd in die Basen übergeführt, deren Lösung zur Trockne gebracht und den Rückstand destilliert²⁾. In einigen Fällen wurde die wäßrige Lösung der quartären Salze zur Spaltung mit Alkalilauge im Rohr auf 150° erhitzt. Wir haben bei den oben beschriebenen Versuchen mit aromatischen tertiären Aminen³⁾ die quartären Salze als Tribromide aus der sodaalkalischen Flüssigkeit von der Methylierung mit Brom und Bromwasserstoff gefällt, die Tribromide durch Kochen mit Wasser und durch Umsetzung der Monobromide mit Jodkalium in konzentrierter Lösung in die Jodide⁴⁾ verwandelt und endlich letztere durch Destillation im Vakuum gespalten. Das Verfahren führt in kleinem Maße fast immer zum Ziele, aber für größere, präparative Arbeiten ist es etwas umständlich.

Wir haben nun gefunden, daß die quartären Salze durch Kochen mit absolut-alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat am Rückflußkühler in tertiäre Amine übergehen. Die bisher geprüften aromatischen quartären Ammoniumsalze zerfallen glatt in tertiäre Amine (85—95% der theor. Ausbeute): Phenyl-

¹⁾ Bielecki u. Koleniew (C. 1908, II 877) geben an, daß sie durch Erhitzen von 1 Mol *m*-Toluidin mit 1½ Mol. Dimethylsulfat auf 150° Dimethyl-*m*-toluidin in einer Ausbeute von 50% erzielt hätten. Wir erhielten hierbei ein Gemisch von Aminen, aus dem nach der Trennung mit Essigsäureanhydrid kaum 20% reines Dimethyl-toluidin hervorging.

²⁾ Vgl. A. 224, 337 [1884].

³⁾ Vgl. die Abhandlung von Vorländer u. Siebert auf S. 283 ff.

⁴⁾ Decker, B. 38, 1146 [1905].

trimethyl-ammoniumchlorid und Phenyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorid geben *N*-Dimethyl-anilin, *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumjodid, *m*- und *o*-Tolyl-trimethyl-ammonium-nitrat geben die entsprechenden *N*-Dimethyl-toluidine, wenn man die quartären Salze mit einer Lösung von 2—3 Äquivalenten Natrium in der 50—100-fachen Menge Alkohol 3—5 Stdn. am Rückflußkühler kocht. Bei höherer Konzentration verläuft die Spaltung viel rascher; 1 Äquivalent Natriumalkoholat erwies sich als nicht ausreichend. Kochende wäßrige Natronlauge gleicher Konzentration (1—1.5%) hat nur sehr geringe Wirkung auf die genannten aromatischen quartären Salze, obgleich die wäßrige Lösung den höheren Siedepunkt zeigt. Das Verfahren bietet den Vorteil, daß man die quartären Salze nicht in fester Form abzuschneiden braucht. Um die Dimethyltoluidine aus der sodaalkalischen Lauge von der Methylierung mit Dimethylsulfat zu gewinnen, übersättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein und kocht den pulverisierten Rückstand mit überschüssiger Natriumalkoholatlösung, aus welcher das Amin in der üblichen Weise abgeschieden wird (Abdestillieren des Alkohols aus saurer Lösung und Wasserdampf-Destillation aus alkalischer Flüssigkeit).

Auch aliphatische quartäre Ammoniumsalze werden durch Natriumalkoholat-Lösung langsam gespalten. Tetramethyl-ammoniumchlorid gibt beim stundenlangen Kochen mit verdünnter 2-proz. wäßriger Natronlauge nicht einmal Spuren von Trimethylamin. Beim Kochen mit 2 proz. Natriumalkoholat-Lösung wird dagegen sehr bald der Geruch nach Trimethylamin bemerkbar, doch wird die theoretische Ausbeute bei Anwendung verdünnter Lösungen nicht erreicht. Für präparative Zwecke, die uns hier fern lagen, wird man höher konzentrierte Natriumalkoholat-Lösungen anwenden müssen, oder auch Lösungen von Natrium in Amylalkohol.

Angewandte Menge Tetramethylammoniumchlorid	Natriumalkoholat-Lösung	Dauer des Kochens unter Rückfluß	Gefundene Menge Trimethylamin	% Tetramethylammoniumchlorid zersetzt
2 g	1.1 g Na + 55 ccm abs. Alkohol	8 Stdn.	0.07 g	6.5
2 g	1.1 g Na + 55 ccm abs. Alkohol	8 »	0.16 g	14.8
2 g	10 g Na + 150 ccm abs. Alkohol	6 »	0.48 g	44.5
2 g	10 g Na + 150 ccm abs. Alkohol	8 »	0.56 g	52.0

Über die bedingt sauren Carbonsäuren.

Vor Jahren hat Vorländer¹⁾ gezeigt, daß Anil-diessig-*o*-carbonsäure²⁾, Alkyl-phenyl-glycin-*o*-carbonsäuren³⁾ und Dimethyl-anthranilsäure⁴⁾ ebenso wie die Camphoronsäure von Bredt⁵⁾ nur bedingt saure Eigenschaften haben: Sie geben bei der Einwirkung von Alkalien in wäßriger Lösung Salze nur mit einem Teil der Säure, lassen sich aber mit Natriumalkoholat-Lösung ihrer gesamten Carboxylzahl entsprechend glatt titrieren. Auch Glykokoll verhält sich ähnlich. Die Erscheinung wurde durch Bildung innerer Addukte erklärt, welche zum Teil den Charakter der quartären Ammoniumsalze haben, und im Gegensatz zu den gewöhnlichen Addukten aus Aminen und Säuren nicht leicht durch wäßrige Alkalilauge zerlegt werden können. Aus dem soeben beschriebenen Verhalten der quartären Ammoniumsalze gegen Natriumalkoholat-Lösung darf man eine willkommene Bestätigung jener Erklärung der bedingt sauren Eigenschaften entnehmen.

Bei der Camphoronsäure scheinen sich Anhydridsäuren in der wäßrigen Lösung zu befinden; Tricarballysäure und Aconitsäure sind nach unseren Versuchen unbedingt sauer.

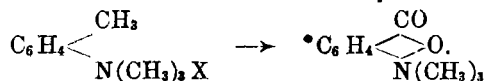
44. D. Vorländer und Franz Janecke: V. Oxydation von *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumsalz zu *o*-Benzbetain.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Reines Phenyl-trimethyl-ammoniumsulfat ist gegen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte fast ebenso beständig wie Benzol und wird wie dieses durch das Baeyersche Gemisch von Caroscher Säure und Permanganat⁶⁾ leicht oxydiert.

Wir haben *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumsulfat mit Kaliumpermanganat oxydiert und in das *o*-Benzbetain von Willstätter⁷⁾ verwandelt; der Ammoniumsalzrest bleibt bei der Oxydation erhalten⁸⁾:



1) A. 341, 71 [1905].

2) B. 33, 3182 [1900]; E. Mumme, Diss., Halle 1901.

3) B. 35, 1699 [1902].

4) A. 341, 75 [1905]; Walker u. Cumming, Ph. Ch. 57, 582 [1906]; Ley u. Ulrich, B. 42, 3447 [1909].

5) A. 292, 79 [1896]. 6) v. Baeyer und Villiger, B. 33, 2496 [1900].

7) B. 37, 410 [1904]. 8) vergl. auch Pinnow, B. 32, 1407 [1899].