

Dihydro-thebainol-methyläther.

Zum Beweise für das Vorhandensein einer phenolischen Hydroxylgruppe im Dihydro-thebainol, wurde die Base in verd. Kalilauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt. Beim Einengen des klaren Filtrats auf dem Wasserbade schied sich eine rötlich gefärbte Krystallmasse ab, welche zwecks Trennung von methylschwefelsaurem Kalium mit Chloroform extrahiert wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein hellrotes, zähes Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, bilden sich kleine, quadratische Blättchen, welche bei 181° sintern und bei 186° schmelzen.

0.1127 g Sbst. (lufttr.): 0.2969 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.1432 g Sbst. (lufttr.): 5.24 ccm N (17°, 756 mm). — 0.1480 g Sbst. (lufttr.): 0.2172 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₉H₂₇NO₃. Ber. C 71.88, H 8.58, N 4.42, OCH₃ (2 Mol.) 19.56.
Gef. » 71.84, » 8.39, » 4.24, » » 19.40.

Dihydro-thebainol-methyläther-Jodmethylat.

Das Jodmethylat bildet sich quantitativ beim Behandeln des in wenig Alkohol gelösten Methyläthers mit überschüssigem Jodmethyl. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine zähe Masse, die, in heißem Wasser gelöst, beim Abkühlen kleine, verfilzte Stäbchen vom Schmp. 284—285° abscheidet.

0.1484 g Sbst. (lufttr.): 0.0767 g AgJ.

C₁₉H₂₇NO₃, CH₃J. Ber. J 27.64. Gef. J 27.96.

**179. Friedrich L. Hahn und H. Walter:
Zur Kenntnis des Hexamethylentetramins, I.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. Februar 1921.)

Für das im Jahre 1859 von Butlerow¹⁾ entdeckte Hexamethylentetramin konnte trotz zahlreicher Untersuchungen bis jetzt noch keine unbedingt befriedigende Konstitutionsformel aufgestellt werden²⁾. Zum Teil mag das daran liegen, daß in saurer Lösung ein Gleichgewicht $4\text{NH}_4^+ + 6\text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons [(\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{12})\text{H}]^+ + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ A. 111, 250 [1859].

²⁾ G. Cohn (J. pr. [2] 56, 345 [1897]) hat die älteren Formeln treffend kritisiert und eine neue, allerdings völlig unhaltbare aufgestellt; denn eine Substanz, die durch kalte verdünnte Säuren vollkommen aufgespalten wird, kann unmöglich sechs aneinander gekettete C-Atome enthalten.

besteht. Es sind bei verschiedenen Reaktionen die mannigfaltigsten Spaltstücke erhalten worden, aber es steht nicht fest, ob sie in dieser Form schon im Molekül des Hexamethylentetramins vorhanden waren oder nach dessen weitgehender Zerstörung aus kleineren Bruchstücken aufgebaut wurden. Will man hier irgendwie weiterkommen, so wird man dies vor allem beachten müssen.

Zur weiteren Untersuchung erscheinen besonders die quartären Salze des Hexamethylentetramins geeignet, weil in ihnen wenigstens eins der vier Stickstoffatome von den andern verschieden ist. Wir haben daher zunächst die Bildungsweisen dieser Verbindungen neu untersucht.

Es ist bekannt, daß Hexamethylentetramin 1 Mol. Halogenalkyl addiert¹⁾. In der Patentliteratur ist angegeben, daß auch Dimethylsulfat, Methylnitrat und Methylrhodanat sich anlagern können²⁾. Es wurde nun gefunden, daß ebenso die Ester des Äthyl-, *n*- und *i*-Propyl-, Allyl- und Benzylalkohols dieser Reaktion fähig sind, ferner die Ester anderer Säuren, vor allem die der Arylsulfonsäuren. Da auch ein sehr einfacher Weg gefunden wurde, diese bisher nur schwer zugänglichen Ester aus Alkohol und Benzolsulfochlorid darzustellen³⁾, und da sich diese Anlagerungsprodukte ebenso wie die der Halogenalkyle zu *prim.* Aminen⁴⁾ oder zu Alkoholen bzw. Ketonen⁵⁾ aufspalten lassen, ist hiermit ein vielleicht oftmals wertvoller Weg gefunden, die Atomgruppierung $\text{>C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$ in $\text{>C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ oder >C:O überzuführen.

Merkwürdig leicht reagieren mit Hexamethylentetramin auch die Ester der Pikrinsäure: Trinitro-anisol und Trinitro-phenetol. Die hierbei entstehenden Anlagerungsprodukte werden auch erhalten, wenn man das Anlagerungsprodukt eines beliebigen Methyl- (bzw. Äthyl-) esters mit Pikrinsäure umsetzt, ein Beweis dafür, daß allen Methyl- (bzw. Äthyl-)verbindungen dieselbe Base zugrunde liegt. Auch die Perchlorate eignen sich zur Kennzeichnung der beiden Reihen.

Interessant ist, daß Methylrhodanat sehr schnell und vollständig, Methylsenföl so gut wie gar nicht mit Hexamethylentetramin reagiert. Beim Dimethylsulfat reagiert nur eine Estergruppe, es entsteht also das methylschwefelsaure Salz des Methylhexamethylentetrammoniums. Ein Versuch, durch Kochen mit einem zweiten Mol. Hexamethylentetramin auch die zweite Estergruppe

¹⁾ Wohl, B. 19, 1843 [1886].

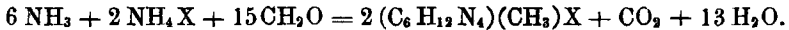
²⁾ D. R.-P. 266788 und Zusatzpatente, Frdl. 9, 884 ff.

³⁾ Vergl. auch Földi, B. 53, 1836 [1920].

⁴⁾ Delépine, C. r. 120, 501 [1895]; 124, 292 [1897].

⁵⁾ Mannich und Hahn, B. 44, 1542 [1911].

in Reaktion zu bringen, gelang, lieferte aber ein Doppelsalz mit Ammoniak: $[(C_6H_{12}N_4)(CH_3)]SO_4 \cdot NH_4$. Es wurde nun natürlich versucht, dieses gut krystallisierende Salz auch aus $[(C_6H_{12}N_4)(CH_3)]SO_4 \cdot CH_3$ und Ammoniak herzustellen. Auf diesem Wege kann es ganz leicht erhalten werden. Es entsteht außerdem, wenn man eine Lösung geeigneter Mengen von Ammoniumsulfat, Ammoniak und Formaldehyd verkocht. So ist es schon früher dargestellt¹⁾, aber fälschlich als Sulfat des Methyl-hexamethylentetrammoniums beschrieben worden. Auch diese Reaktion kann verallgemeinert werden; aus jedem Ammoniumsalz, Ammoniak und Formaldehyd entsteht das entsprechende Salz des Methyl-hexamethylentetrammoniums:



Das normale Sulfat des Methyl-hexamethylentetrammoniums erhält man, wenn man das Ammoniumdoppelsalz mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd umsetzt, so daß als Nebenprodukte $BaSO_4$ und NH_3 entstehen.

Um die Verwendbarkeit dieser Additionsprodukte zur Synthese von Aminen und Aldehyden an einer empfindlichen Substanz auszuprobieren, wurden aus Allylalkohol über den Benzolsulfonsäure-ester Acrolein und Allylamin dargestellt, beide in guter Ausbeute.

Es schien ferner interessant, Substanzen mit zwei verschiedenartigen reaktionsfähigen Gruppen im Molekül auf Art des Additionsverlaufes zu untersuchen. Aus Chlor-essigsäure-methylester konnten z. B. die Verbindungen $Cl[(C_6H_{12}N_4) \cdot (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3)]$ oder $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot [(CH_3)(N_4C_6H_{12})]$ entstehen. Frühere Versuche von Loquin²⁾ beweisen nichts, da beide Produkte isomer sind. Es müßte jedoch im ersten das Halogen, im zweiten der Chloracetylrest ionisierbar sein. Es wurden daher die Additionsprodukte des Hexamethylentetramins mit chlor-, brom-, jod-essigsäurem Methyl und Äthyl und trichlor-essigsäurem Methyl hergestellt und gefunden, daß stets je ein Mol. Ester und Hexamethylentetramin reagieren und in den entstehenden Produkten das gesamte Halogen ionisiert ist. (Beim trichlor-essigsäuren Methyl natürlich nur eins der drei vorhandenen Chloratome.) Es hat überall also nur das Halogen reagiert³⁾.

¹⁾ D. R.-P. 266 788.

²⁾ Bl. [3] 23, 661 [1900].

³⁾ Auch Jacobs und Heidelberger haben neben unzähligen anderen Halogenverbindungen (C. 1915, II 605, 607, 658, 659, 698, 699, 700) einige Ester halogenisierter Säuren an Hexamethylentetramin addiert, z. B. β -Jodpropionsäure-äthylester (l. c. 700). Bei allen diesen erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß nur das Halogen zur Addition befähigt ist.

Versuche.

Hexamethylentetramin wurde stets in Chloroform gelöst (1 g in 10 ccm) und zu dieser Lösung die zweite Komponente, wenn nötig in wenig Chloroform gelöst, zugefügt. Die ausfallenden Salze werden mit Chloroform, dann mit Äther nachgewaschen. Sie sind alle leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, meist recht schwer in kaltem Alkohol, so daß viele daraus gut umkrystallisiert werden können. In anderen Lösungsmitteln sind sie schwer oder gar nicht löslich.

Methyl-hexamethylentetrammonium-methylsulfat,
 $[C_6H_{12}N_4(CH_3)].SO_4.CH_3$.

Zu 15 g gelöstem Hexamethylentetramin gibt man unter Kühlung portionsweise 10 g Dimethylsulfat. Nach 1 Stde. sind 22 g ausgefallen, nach 10—12 Stdn. der Rest. Schmp. 150° , nach Umkrystallisieren 158° .

Gibt mit Bariumchlorid erst beim Erhitzen oder längerem Stehen einen Niederschlag.

$C_8H_{16}O_4N_4S$. Ber. C 36.1, H 6.8, N 21.0, S 12.0.
 Gef. » 36.1, » 6.8, » 21.0, » 12.0.

Methyl-hexamethylentetrammonium-ammonium-sulfat,
 $[C_6H_{12}N_4(CH_3)].SO_4.(NH_4)$.

1. Aus Methyl-hexamethylentetrammonium-methylsulfat und Hexamethylentetramin.

13.3 g (1 Mol.) Methyl-hexamethylentetrammonium-methylsulfat wurden mit 7 g (1 Mol.) Hexamethylentetramin innig verrieben, mit 20 ccm warmen Wassers aufgenommen und 3—4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wird auf dem Wasserbad eingedampft, mit warmem Alkohol digeriert, abgesaugt und mit Äther gewaschen.

2. Aus Methyl-hexamethylentetrammonium-methylsulfat und Ammoniak.

13.3 g Methyl-hexamethylentetrammonium-methylsulfat werden mit einem Überschuß (15 ccm) von konz. wäßrigem Ammoniak etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf stark eingengt und mit überschüssigem Methylalkohol gefällt. Ausbeute 13 g.

3. Aus Formaldehyd, Ammoniak und Ammoniumsulfat.

115 ccm wäßriger Formaldehyd von 40 %, 40 ccm wäßriges Ammoniak von 25 % und 27 g Ammoniumsulfat werden am Rückfluß 3—4 Stdn. gekocht. Darauf wird die Lösung über freier Flamme so lange eingengt, bis sich auf der Oberfläche eine Krystallhaut bildet. Nach dem Abkühlen wird mit Methylalkohol gefällt und abgesaugt: Die Ausbeute beträgt 50 g = 93 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus wenig wasserhaltigem Methylalkohol läßt sich die Substanz leicht rein erhalten.

Die nach den verschiedenen Methoden hergestellten Substanzen schmelzen einzeln und im Gemisch bei 214—215°.

$C_7H_{19}O_4N_5S$. Ber. N 26.0, SO_4'' 35.7.
Gef. » 26.0, » 35.1.

Bis-[methyl-hexamethylentetramonium]-sulfat,
 $[C_6H_{12}N_4(CH_3)]_2SO_4$.

51.8 g (0.2 Mol.) Methyl-hexamethylentetramonium-ammonium-sulfat und 31.6 g (0.1 Mol.) frisch krystallisiertes, nicht verwittertes Bariumhydroxyd werden innig verrieben. Bald verflüssigt sich die Masse unter starker Ammoniak-Entwicklung. Die feuchte Masse wird zunächst im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure belassen, und dann (nachdem die Ammoniak-Entwicklung beendet ist) in der Vakuum-Pfanne getrocknet. Das Reaktionsgemisch wird fein gepulvert und im Soxhlet-Apparat mit Alkohol extrahiert. Die heiße alkoholische Lösung erstarrt nach dem Abkühlen zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Schmp. 209°. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmp. auf 212°. Sehr hygroskopisch.

$C_{14}H_{30}O_4N_8S$. Ber. C 41.4, H 7.4, N 27.6, SO_4'' 23.7.
Gef. » 40.7, » 7.4, » 27.1, » 22.8.

Äthyl-hexamethylentetramonium-äthylsulfat,
 $[C_6H_{12}N_4(C_2H_5)]_2SO_4 \cdot C_2H_5$.

Zu einer Lösung von 15 g Hexamethylentetramin in 150 ccm Chloroform gibt man 15 ccm Diäthylsulfat und läßt stehen. Da das Reaktionsprodukt in Alkohol sehr löslich ist, scheidet es sich mit dem in gewöhnlichem Chloroform stets vorhandenen Alkohol auf der Oberfläche ölig aus. Nach etwa 20 Stdn. wird es im Scheidetrichter abgetrennt und ins Vakuum gebracht. Hierbei erstarrt es zu hellen Krystallen, die zwecks Reinigung mit Aceton verrieben und auf Ton abgepreßt werden. Schmp. 114—115°.

$C_{10}H_{22}O_4N_4S$. Ber. C 40.8, H 7.5, N 19.0, S 10.9.
Gef. » 40.6, » 7.4, » 19.1, » 11.2.

Methyl-hexamethylentetramonium-nitrat,
 $[C_6H_{12}N_4(CH_3)]NO_3$.

Aus 10 g Methylnitrat und 19.2 g Hexamethylentetramin. Nach mehrstündigem Stehen fallen lange weiße Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigen sie den Schmp. 201—202° (unt. Zers.).

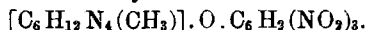
$C_7H_{15}O_3N_5$. Ber. N 32.3. Gef. N 32.4.

Äthyl-hexamethylentetrammonium-nitrat.

9.1 g Äthylnitrat und 14 g Hexamethylentetramin in Chloroform-Lösung werden 8—10 Tage stehen gelassen. Die Reaktion durch Erwärmen zu beschleunigen, ist nicht empfehlenswert, da hierbei teilweise Zersetzung eintritt und das Reaktionsprodukt verschmiert. Das Äthyl-hexamethylentetrammonium-nitrat schmilzt, aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, bei 137°. Beim längeren Aufbewahren tritt Zersetzung der Substanz ein.



Methyl-hexamethylentetrammonium-pikrat,



1. Durch Umsetzung anderer Salze mit Pikrinsäure.

Ein beliebiges Salz des Methyl-hexamethylentetrammoniums (zur Anwendung kamen Methylsulfat, Ammoniumsulfat, Sulfat, Toluolsulfonat, Nitrat, Jodid und Rhodanat) wird in wenig Wasser oder wäßrigem Alkohol gelöst und mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat fällt nahezu quantitativ aus und kann durch 2—3-maliges Umkrystallisieren aus verdünnter, wäßrig-alkoholischer Pikrinsäure-Lösung völlig rein erhalten werden.

2. Aus Trinitro-anisol und Hexamethylentetramin.

Die Substanzen werden in äquimolekularen Mengen in Chloroform-Lösung 2 Tage stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich fast quantitativ ab.

3. Aus Hexamethylentetramin-Pikrat und Formaldehyd.

14 g Hexamethylentetramin, in 30 ccm Wasser gelöst, wird mit 23 g Pikrinsäure in 120 ccm Wasser versetzt. Dazu gibt man 23 ccm 40-proz. wäßrigen Formaldehyd und erwärmt das Gemisch am Rückfluß. Schon nach wenigen Minuten schlägt die ursprünglich hellgelbe Farbe der Lösung und des Bodenkörpers in Orange um. Nach 2—3-stündigem Kochen ist die Reaktion beendet.

Es wurde in allen Fällen dasselbe Pikrat erhalten. Orangegelbe Krystalle vom Schmp. 204°.



Methyl-hexamethylentetrammonium-chlorid.

113 ccm (1.5 Mol.) 40-proz. Formaldehyd-Lösung, 40 ccm (0.6 Mol.) 25-proz. Ammoniak und 22 g (0.2 Mol.) Salmiak werden unter Rückfluß 7—8 Stdn. gekocht. Dann dampft man die Lösung im Vakuum zur Trockne und digeriert den Rückstand mit heißem Chloroform. Schließlich saugt man ab, wäscht mit Äther und trocknet über Schwefelsäure. Weiße Krystalle vom Schmp. 186°. Spielend löslich

in Wasser und Alkohol. Pikrat: Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 204°.

$C_7H_{15}N_4Cl$. Ber. N 29.4. Gef. N 28.9.

Äthyl-hexamethylentetrammonium-pikrat.

Aus allen Salzen des Äthyl-hexamethylentetrammoniums und auch aus Trinitro-phenetol wurde auf gleiche Weise wie in der Methylreihe dasselbe Pikrat erhalten. Es bildet schwefelgelbe Krystalle, die, 2—3-mal aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 173—173.5° zeigen.

Das Pikrat des Hexamethylentetramins sieht dem Pikrat des Äthyl-hexamethylentetrammoniums sehr ähnlich, schmilzt bei 174° und gibt bei ungünstigen Mischungsverhältnissen mit ihm nur eine fast unmerkliche Schmelzpunktserniedrigung, so daß die Gefahr der Verwechslung besteht. Stellt man aber Mischungen verschiedener Zusammensetzungen her, so kann man doch ein Sinken des Schmelzpunkts bis auf 169° erhalten.

$C_{14}H_{19}O_7N_7$. Ber. C 42.3, H 4.8, N 24.7.
Gef. » 42.2, » 4.7, » 24.7.

Methyl-hexamethylentetrammonium-perchlorat.

Weiße perlmutterglänzende Schuppen, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen lassen und dann den Schmp. 204° zeigen. Beim raschen Erhitzen auf etwa 300° tritt leichte Verpuffung ein.

$C_7H_{15}O_4N_4Cl$. Ber. N 22.0, Cl 13.9.
Gef. » 22.0, » 13.4.

Äthyl-hexamethylentetrammonium-perchlorat

bildet weiße Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 141—142° zeigen. Da der Schmelzpunkt des Hexamethylentetramin-Perchlorats bei 162.5° liegt, so eignet sich das Perchlorat besser zur Unterscheidung der Salze des Äthyl-hexamethylentetrammoniums von denen des Hexamethylentetramins als das Pikrat.

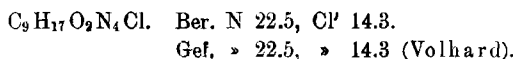
$C_8H_{17}O_4N_4Cl$. Ber. N 20.9. Gef. N 20.7.

Negativ verlaufende Additionsversuche.

Borsäure-trimethylester, Benzoesäure-, Salicylsäure-, *o*-, *m*- und *p*-Chlorbenzoesäure, *m*-Nitro- und Trinitro-benzoesäure-methylester und Methylformiat gaben in Chloroform-Lösung mit Hexamethylentetramin bei monatelangem Stehen keinen Niederschlag.

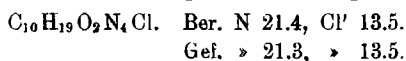
Chlor-essigsäures Methyl und Hexamethylentetramin.

Äquimolekulare Mengen von Chlor-essigsäure-methylester und Hexamethylentetramin scheiden nach etwa 2-stündigem Stehen große Nadeln aus. Nach etwa 2 Tagen ist die Abscheidung quantitativ. Das Salz wird abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Schmp. 143°. Beim Versuch, es aus Alkohol umzukristallisieren, zerfällt das Produkt unter Bildung von Glykokoll-methylester-Chlorhydrat. Das gesamte in der Substanz enthaltene Chlor ist ionisierbar.



Chlor-essigsäures Äthyl und Hexamethylentetramin

in Chloroform-Lösung scheiden ein weißes kristallisiertes Additionsprodukt von dem Schmp. 198° ab. Sein Verhalten gegen heißen Alkohol ist analog dem der vorigen Verbindung.



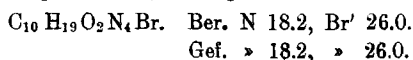
Brom-essigsäures Methyl und Hexamethylentetramin.

1 Mol. brom-essigsäures Methyl wird zu 1 Mol. Hexamethylentetramin in Chloroform gegeben. Nach etwa 1—2 Min. erstarrt die Flüssigkeit unter Wärme-Entwicklung zu einem Krystallbrei. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Weiße Krystalle vom Schmp. 130°. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol.



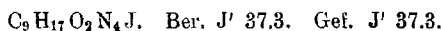
Brom-essigsäures Äthyl und Hexamethylentetramin

in Chloroform-Lösung reagieren ebenfalls in etwa 2—3 Min. unter Erwärmen, Ausbeute quantitativ, Schmp. 172°.



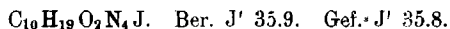
Jod-essigsäures Methyl und Hexamethylentetramin.

Die Reaktion ist noch stürmischer, die Ausbeute nach $\frac{1}{2}$ Min. quantitativ. Weiße Krystalle vom Schmp. 142°. Die Substanz ist lichtempfindlich, kann jedoch im Dunkeln beliebig lange aufbewahrt werden.



Jod-essigsäures Äthyl und Hexamethylentetramin.

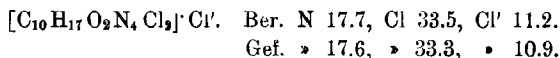
21.4 g jod-essigsäures Äthyl¹⁾ wird zu einer Lösung von 14 g Hexamethylentetramin gegeben. Nach wenigen Sekunden erstarrt die Flüssigkeit unter Erwärmen zu einem Krystallbrei. Feines weißes Krystallpulver vom Schmp. 169°.



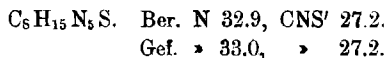
Dichlor-essigsäures Methyl und Hexamethylentetramin in Chloroform-Lösung sieden auch bei 2—3 Monate langem Stehen keinen Niederschlag ab.

Trichlor-essigsäures Methyl und Hexamethylentetramin.

9 g Trichlor-essigsäure-methylester und 7 g Hexamethylentetramin werden in 85 ccm Chloroform gelöst und über Nacht stehen gelassen. Dann wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 15 g. Große glasglänzende Tafeln, Schmp. 142°. Die wäßrige Lösung gibt mit Pikrinsäure ein schwefelgelbes Pikrat vom Schmp. 167°. Die Mischprobe dieses Pikrates und des Methyl-hexamethylentetrammoniumpikrats zeigte Schmelzpunktniedrigung bis 115°. Die Anlage hat also nicht an der Estergruppe stattgefunden.

Methyl-hexamethylentetrammonium-rhodanat,
 $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4(\text{CH}_3)]\text{.SCN.}$

Man gibt 7.3 g Methylrhodanat zur Lösung von 14 g Hexamethylentetramin und läßt 3—4 Stdn. stehen. Ausbeute quantitativ. Die wäßrige Lösung gibt mit Ferrichlorid eine dunkelrote Färbung.



Benzyl-hexamethylentetrammonium-rhodanat.

15 g Benzylrhodanat werden mit der Lösung von 14 g Hexamethylentetramin 12—14 Tage stehen gelassen. Ausbeute quantitativ. Das Additionsprodukt bildet faserige, weiße, seidenglänzende Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 172° schmelzen.



¹⁾ Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

Methyl-hexamethylentetrammonium-*p*-toluolsulfonat,
 $C_6H_{12}N_4(CH_3).SO_3.C_6H_4.CH_3.$

Aus 18.6 g Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester und 14 g Hexamethylentetramin (6—8 Stdn.). Nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 204—205°.

$C_{14}H_{22}O_2N_4S.$ Ber. N 17.2, S 9.8.
 Gef. » 17.1, » 9.8.

Methyl-hexamethylentetrammonium- β -*n*-naphthalinsulfonat.

Aus 2.5 g Naphthalin- β -sulfonsäure-methylester und 1.8 g Hexamethylentetramin. Nach 10 Stdn. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 213—214°.

$C_{17}H_{22}O_2N_4S.$ Ber. N 15.5, S 8.8.
 Gef. » 15.2, » 9.5.

Äthyl-hexamethylentetrammonium-benzolsulfonat.

Aus 7 g Hexamethylentetramin und 9.3 g Benzolsulfonsäure-äthylester (3—4 Tage). Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 157°. Beim Kochen mit wäßrigem Alkohol tritt der Geruch des Acetaldehyds auf.

$C_{14}H_{22}O_2N_4S.$ Ber. N 17.2, S 9.8.
 Gef. » 17.1, » 9.8.

Benzolsulfonsäure-*n*-propylester.

6 g (1 Mol.) *n*-Propylalkohol und 17.6 g (1 Mol.) Benzolsulfonchlorid werden in 100 ccm trockenem Äther gelöst und die Lösung in einer Kältemischung stark gekühlt. Dazu gibt man 15 g frisch bereitetes, feinst gepulvertes Ätzkali in kleinen Portionen, wobei das Reaktionsgemisch jedesmal gut durchgeschüttelt wird. Die Temperatur darf hierbei nicht über 3—4° steigen. Wenn alles Ätzkali eingetragen ist, läßt man das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln so lange (3—4 Stdn.) stehen, bis eine abfiltrierte Probe nicht mehr den stechenden Geruch des Benzolsulfonchlorids hat und den Kupferdraht in der Flamme nicht mehr grün färbt. Dann wird das Reaktionsgemisch im Scheidetrichter mit soviel Wasser geschüttelt, als zur Lösung des Bodensatzes notwendig ist. Die ätherische Lösung wird abgehoben, einmal mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Schließlich wird der Äther im Vakuum abdestilliert.

Der Benzolsulfonsäure-propylester bleibt als schwach gelblich gefärbtes, fast geruchloses Öl zurück. Er fängt bereits bei 100° an, sich zu zersetzen. In der Kältemischung ließ er sich nicht zum Erstarren bringen. Doch zeigte die Analyse, daß der Körper genügend rein ist.

$C_9H_{19}O_3S$. Ber. C 54.0, H 6.1, S 16.0.
Gef. » 53.2, » 6.5, » 15.8.

n-Propyl-hexamethylentetrammonium-benzolsulfonat.

10 g Benzolsulfonsäure-*n*-propylester und 7 g Hexamethylentetramin werden in Chloroform gelöst und 14 Tage stehen gelassen. Das gebildete ölige Produkt wird abgehoben und ins Vakuum gebracht. Hierbei erstarrt es zu farblosen Krystallen, die mit Äther verrieben und abgesaugt werden. Schmp. 134°.

$C_{15}H_{24}O_3N_4S$. Ber. N 16.5, S 9.4.
Gef. » 16.3, » 9.5.

i-Propyl-hexamethylentetrammonium-benzolsulfonat.

Ester und Additionsprodukt werden genau so gewonnen wie beim *n*-Propylalkohol. Schmp. 131°.

$C_{15}H_{24}O_3N_4S$. Ber. N 16.5, S 9.4.
Gef. » 16.6, » 9.3.

Toluol-*p*-sulfonsäure-*n*-propylester.

Aus 6 g *n*-Propylalkohol und 19 g Toluol-*p*-sulfochlorid wie oben. Schwach gelbliches, dickflüssiges Öl. Wird bei -20° noch nicht fest, auch nach Destillation im Kathodenlicht-Vakuum nicht (Sdp. 138°), wobei es völlig farblos erhalten wurde. Zersetzt sich beim Erhitzen über 150°.

$C_{10}H_{14}O_3S$. Ber. S 14.9. Gef. S 14.8.

Toluol-*p*-sulfonsäure-*n*-propylester und Hexamethylentetramin in Chloroform-Lösung reagieren äußerst träge. Selbst nach 6-wöchigem Stehen hatte sich nur so wenig Niederschlag gebildet, daß von einer Untersuchung dieses Körpers abgesehen werden mußte.

Benzolsulfonsäure-benzylester.

Aus 10.8 g Benzylalkohol und 17.6 g Benzolsulfochlorid mit 15 g Ätzkali, wie oben. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt der Ester als rein weiße, krystallisierte Masse. Schmp. 59°. Beim Aufbewahren im Exsiccator (2—3 Tage) zersetzt er sich unter Rotfärbung.

$C_{13}H_{12}O_3S$. Ber. C 62.9, H 4.9, S 12.9.
Gef. » 63.0, » 4.8, » 13.1.

Benzyl-hexamethylentetrammonium-benzolsulfonat.

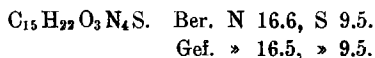
Ausbeute quantitativ. Schmp. 169°.

$C_{19}H_{24}O_3N_4S$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.3.

Allyl-hexamethylentetrammonium-benzolsulfonat.

Der hierbei erforderliche Benzolsulfonsäure-allylester wurde aus Allylalkohol und Benzolsulfochlorid nach obiger Vorschrift gewonnen. Um den Ester von jeder Spur Allylalkohol zu befreien, wurde er 3 Stdn. bei 12 mm Vakuum auf 25° erwärmt.

19.5 g Benzolsulfonsäure-allylester und 14 g Hexamethylentetramin werden in 150 ccm Chloroform gelöst. Nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter schwachem Erwärmen und scheidet ein öliges Reaktionsprodukt ab. Durch Reiben mit dem Glasstab oder Impfen mit einer Krystallprobe erstarrt das Öl zu farblosen Krystallen, die abgesaugt, gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute quantitativ; Schmp. 130°.



Darstellung von Acrolein.

34 g Allyl-hexamethylentetrammonium-benzolsulfonat werden in 150 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit ungefähr 10 ccm 2-n. Sodalösung versetzt. Diese Lösung wird im Kohlensäure-Strom destilliert, wobei Acrolein mit den Wasserdämpfen übergeht. Das Destillat wird mit 5—6 ccm verd. Essigsäure versetzt und das Acrolein auf dem schwach erwärmten Wasserbad im CO₂-Strom abgetrieben. Das Destillat wird mit wenig wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und aus einem kleinen Kölbchen destilliert, wobei es bei 50—51° übergeht. Ausbeute 3 g = 54% der Theorie.

Darstellung von Allylamin-Chlorhydrat.

20 g Allyl-hexamethylentetrammonium-benzolsulfonat werden fein zerrieben und mit einem wieder erkalteten Gemisch von 30 ccm konz. Salzsäure und 240 ccm Alkohol übergossen. Man läßt unter gelegentlichem Umschütteln etwa 4—5 Tage stehen, saugt dann das ausgeschiedene Salz ab, wäscht mit wenig Alkohol nach und dampft das Filtrat ein. Schließlich wird der Rückstand aus wenig wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3.4 g = 63% der Theorie. Das Pikrat schmilzt bei 140°.

