

zin und 1.2-Diphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin gebildeten Hydrations vom Schmp. 218° (unt. Zers.).

1-*m*-Tolyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-methyl-4-phenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $C_{26}H_{23}O_2N_3$, vom Schmp. 167–169°, aus dem Phenylhydrazon des 1-*m*-Tolyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin und dieses letztere vom Schmp. 186–188° aus *m*-Toluidin, Anisaldehyd und Acetyl-brenztraubensäure-ester in Benzol-Lösung.

1-*o*-Methoxyphenyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-methyl-4-phenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $C_{26}H_{23}O_3N_3$, vom Schmp. 161–163° aus dem Phenylhydrazon des 1-*o*-Methoxyphenyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin. Das Diketo-pyrrolidin entsteht durch Kondensation von *o*-Anisidin, Anisaldehyd und Acetyl-brenztraubensäure-ester in Benzol-Lösung. Schmp. 218–220° (Bräunung von 210° ab).

1-*p*-Methoxyphenyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-methyl-4-phenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $C_{26}H_{23}O_3N_3$, Schmp. 162–164°, aus dem Hydrazon des 1-*p*-Methoxyphenyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin und dieses letztere (Schmp. 163–164°) aus *p*-Anisidin, Anisaldehyd und Acetyl-brenztraubensäure-ester in Benzol-Lösung.

1.2.3.4-Tetraphenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $C_{29}H_{21}ON_3$, Schmp. 195–197°, durch Kondensation des Phenylhydrazons des 1.2-Diphenyl-3-benzoyl-4.5-diketo-pyrrolidins⁹⁾.

Alle angeführten Verbindungen wurden durch Analysen kontrolliert.

471. Julius v. Braun und Ernst Anton: Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde (VI. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. November 1931.)

Die quartären Ammoniumhydroxyde, deren Zerfall eine so wichtige Rolle sowohl für Konstitutions-Forschungen als auch in präparativer Beziehung (Darstellung von Olefinen) spielt, werden bis jetzt ausschließlich aus quartären Halogeniden – in der Regel aus Jodiden – durch Umsetzung mit Silberoxyd gewonnen. Insbesondere erfolgt die am häufigsten angewandte Darstellung von quartären Verbindungen $R.N(CH_3)_3.J$ und $(R)(R')N(CH_3)_2.J$ bzw. $R>N(CH_3)_2.J$ aus primären Aminen $R.NH_2$, bzw. sekundären Iminen $R.NH.R'$ und $R>NH$ so, daß das basische Ausgangsmaterial entweder erschöpfend mit JCH_3 behandelt wird, oder daß man die Methylierung mit $SO_2(OCH_3)_2$ vornimmt und dann mit JK das quartäre Jodid fällt.

Die Arbeitsmethode besitzt zwei Nachteile: sie ist einmal recht kostspielig, so daß ihre Anwendung auf große Mengen Ausgangsmaterial oft aus pekuniären Gründen undurchführbar ist, und sie bietet präparativ ungemein große, manchmal unüberwindliche Schwierigkeiten im Gebiete der höhermolekularen quartären Basen: denn die Silberverbindungen verteilen sich in wäßrigen Lösungen dieser Stoffe kolloidal in großer Menge und lassen sich oft weder durch langes Erwärmen, noch durch Zentrifugieren u. dgl.

⁹⁾ Darst. dieses letzteren s. Borsche, B. 42, 4084 [1909].

herausschaffen. Beide Nachteile traten uns in letzter Zeit in unangenehmster Weise beim Arbeiten auf dem Gebiete der Naphthensäuren entgegen, die wir, wie kürzlich¹⁾ geschildert, einem über die entsprechenden Naphtheneamine und deren quartäre Methyl-Derivate führenden Abbau unterworfen: die Weiterführung der hier begonnenen Versuche hing, namentlich in den höheren Reihen, direkt von der Frage ab, ob es gelingen würde, der Schwierigkeiten Herr zu werden. Das ist uns nach einigen Vorversuchen in überraschend einfacher Weise gelungen.

Beim Methylieren primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Dimethylsulfat entstehen quartäre Salze mit dem Säurerest $-\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$. Sie sind mit konz. Alkali aussalzbar wie die Jodide, z. T. fest, z. T. dickkölig und lassen sich durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther reinigen. Mit Barytwasser lassen sie sich, wegen der Leichtlöslichkeit des methyl-schwefelsauren Bariums, in der Kälte natürlich nicht in die Hydroxyde verwandeln. Kocht man sie aber mit Barytwasser, so findet allmählich Verseifung der OCH_3 -Gruppe statt, und es beginnt eine Abscheidung von Bariumsulfat, die nach einiger Zeit zu Ende geht. Filtriert man, so erhält man eine Lösung des quartären Hydroxyds, die noch etwas $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — je nach der angewandten Menge — enthält. Noch bequemer kommt man zum Ziel, wenn man die Verseifung mit Schwefelsäure vornimmt: sie ist bei $1\frac{1}{2}$ –2-städ. Kochen restlos zu Ende, und wenn man $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einer der aus $-\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ gebildeten und der zugesetzten H_2SO_4 entsprechenden Menge zufügt und das Bariumsulfat absaugt, so erhält man eine nur wenig Bariumhydroxyd enthaltende Lösung. Arbeitet man, wie das wohl meist der Fall sein wird, auf die Gewinnung des dem quartären Hydroxyd entsprechenden Olefins hin, so dampft man auf dem Wasserbade ein, filtriert eventuell von kleinen Mengen sich allmählich bildenden Bariumcarbonats, konzentriert, wenn nötig, noch weiter, setzt konz. Alkali zu und destilliert.

Wir wandten das Verfahren zunächst an auf drei niedrigmolekulare Verbindungen: die aus primärem *n*-Hexylamin, sekundärem Piperidin und tertiärem Triäthylamin entstehenden quartären Salze $n\text{-C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ und setzten dann die Versuche, ermutigt durch ihren überaus glatten Verlauf, bei den quartären Verbindungen fort, die wir aus 1,12-Diaminododekan, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{NH}_2$, und aus dem hochmolekularen monocyclischen Amin $\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{NH}_2$, dem Abbauprodukt der monocyclischen Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ aus galizischem Erdöl, gewannen. Auch hier waren die Ergebnisse über alles Erwarten befriedigend, wie aus folgender Beschreibung hervorgeht.

Beschreibung der Versuche.

n-Hexylamin.

Das bis jetzt auf verschiedenen Wegen gewonnene 1-Amino-hexan stellten wir aus Önanthensäure und Stickstoffwasserstoffsäure in der kürzlich²⁾ genau beschriebenen Weise dar. Schüttelt man die Base nach Zusatz von 9 Mol. wäbrigem Alkali kurze Zeit mit 4 Mol. Dimethylsulfat, das man unter Kühlung in kleinen Portionen zugibt, so erhält man das quartäre Produkt als dickes, auf der Lauge schwimmendes und leicht

¹⁾ A. 490, 100 [1931].

²⁾ A. 490, 126 [1931].

im Scheidetrichter abtrennbares Öl. Es krystallisiert, wenn man es in Chloroform löst und vorsichtig mit Äther fällt, in farblosen Blättchen vom Schmp. 90°, kann aber für die weitere Behandlung in rohem Zustand verwendet werden. Man löst in 20-proz. H_2SO_4 (1.5 Mol.), kocht auf dem Sandbade $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn., läßt erkalten, setzt Barytwasser in geringem Überschuß zu, saugt das Bariumsulfat ab, was sehr glatt geht, konzentriert weitgehend auf dem Wasserbade (wobei eine geringe, nicht weiter störende Abscheidung von $BaCO_3$ erfolgt) oder im Vakuum bei 50°, setzt 4 Mol. KOH in 50-proz. Lösung zu und destilliert. Das in eine gekühlte Vorlage, neben Wasser, überdestillierende Öl wird abgetrennt und mit verd. H_2SO_4 in Kohlenwasserstoff und Base getrennt. Der erstere (Ausbeute 60% d. Th.) zeigte vom ersten bis zum letzten Tropfen den Sdp. 66° des α -Hexens, $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : CH_2$. Ebenso einheitlich erwies sich die aus der schwefelsauren Lösung isolierte Base (Ausbeute nahezu 20%), die ganz wie das früher³⁾ dargestellte Dimethyl-*n*-hexylamin, $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$, konstant bei 146° siedete und durch das bei 100° schmelzende Pikrat charakterisiert wurde.

Piperidin.

Die Umsetzung von Piperidin mit Dimethylsulfat (3 Mol.) und Natronlauge (7 Mol.) in 25-proz. Lösung führt zu einer klaren Flüssigkeit, aus der konz. Alkali das ölige, sich fast restlos an der Oberfläche sammelnde, quartäre Salz abscheidet. Es ist in Chloroform leicht löslich, krystallisiert konnten wir es bisher nicht fassen. Verfährt man mit dem Rohprodukt in der beim Hexylamin beschriebenen Weise, so erhält man nach der Spaltung im Destillat eine Base, die völlig konstant bei 117–118° siedet und sich als „Dimethyl-piperidin“ erweist. Ausbeute 80% d. Th.

Triäthylamin.

In einem indifferenten Lösungsmittel, wie z. B. Petroläther, vereinigen sich Triäthylamin und Dimethylsulfat (1 Mol. : 1 Mol.) schon in der Kälte zu einem dickölgigen, quartären Produkt. Nach dem Aufnehmen in Wasser, Kochen mit Schwefelsäure und Fällern mit Barytlauge konzentrierten wir das Filtrat vom Bariumsulfat bei einer 25° nicht überschreitenden Temperatur im Hochvakuum, wobei sich aber schon ein beginnender Zerfall bemerkbar machte. Die dann wie üblich in Gegenwart von KOH durchgeführte Spaltung lieferte als einziges flüssiges Produkt das reine Diäthylmethylamin vom konstanten Sdp. 65°, das aus dem wäßrigen Destillat mit Alkali ausgesalzen werden konnte. Die Ausbeute betrug wegen der Verluste beim Konzentrieren nur etwas über 50%.

1.12-Diamino-dodekan.

Das von dem einen von uns früher⁴⁾ aus dem Dinitril $CN \cdot [CH_2]_{10} \cdot CN$ gewonnene Diamino-dodekan stellten wir in sehr bequemer Weise mit Stickstoffwasserstoffsäure aus der Dodekamethylen-1.12-dicarbonensäure, $CO_2H \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$, dar, für deren Überlassung wir der Chem. Fabrik M. Naef & Cie. zu lebhaftem Danke verpflichtet sind. Die Ausbeute

³⁾ A. 382, 23 [1911].

⁴⁾ B. 42, 4553 [1909].

an dem Diamin beträgt nahezu 90%, ihr Sdp.₁₆ liegt bei 187°; den Schmp. fanden wir, wie früher, bei 66–67°.

Die Suspension des Diamins in 25-proz. NaOH (17 Mol.) erwärmt sich bei Zugabe von Dimethylsulfat (8 Mol.); es tritt Verflüssigung zu einem Öl ein, das obenaufschwimmt, bald erstarrt und nach scharfem Absaugen bei 186° schmilzt. Die weiteren Operationen verliefen ganz glatt, insbesondere zeigte sich, daß das Bariumsulfat sich gut absaugen läßt und auch keine organische Substanz zurückhält. Die Spaltung selber nahmen wir nach dem Abfiltrieren von BaCO₃ unter ca. 250 mm vor und trennten das Destillat, wie gewöhnlich, in einen basischen und nicht-basischen Teil. Der letztere siedete bei 207°, zeigte nur schwachen Geruch und besaß die erwartete Zusammensetzung des Dodekadiens-(I.11), CH₂:CH.[CH₂]₈.CH:CH₂. Ausbeute 65%.

0.1175 g Subst.: 0.3777 g CO₂, 0.1419 g H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 86.60, H 13.35. Gef. C 86.28, H 13.49.

Auch der basische Teil erwies sich als einheitlich, und zwar bestand er, wie infolge des Zusatzes von Alkali bei der Spaltung zu erwarten war, nicht aus dem Diamin (CH₃)₂N.[CH₂]₁₂.N(CH₃)₂, sondern aus dem ungesättigten Amin CH₂:CH.[CH₂]₁₀.N(CH₃)₂. Es stellt ein farbloses Öl von schwach basischem Geruch dar, Sdp.₁₆ 132–135°. Ausbeute 25%.

0.1139 g Subst.: 6.9 ccm N (20°, 754 mm). — C₁₄H₂₆N. Ber. N 6.63. Gef. N 7.00.

Das Pikrat scheidet sich langsam aus der ätherischen Lösung der Komponenten in goldgelben Nadelchen vom Schmp. 127° ab.

Monocyclisches Naphthenamin C₁₇H₃₃.NH₂.

Die kürzlich beschriebene ölige Naphthensäure C₁₈H₃₄O₂ aus galizischem Erdöl, die monocyclischen Bau besitzt und zweifellos ein Gemisch von isomeren Säuren darstellt, läßt sich mit Hilfe von Stickstoffwasserstoffsäure mit 80% Ausbeute in ein Amin verwandeln, das unter 16 mm im wesentlichen bei 175–210° siedet und das wir in der mehrfach (l. c.) beschriebenen Weise durch das Oxalat hindurch reinigten. Das durch Zutropfen der Base zu einer 10-proz. warmen wäßrigen turbinierten Oxal säure-Lösung ausgefällte, nach dem Erkalten abgesaugte, völlig feste Oxalat wurde mit Petroläther gut ausgekocht und lieferte mit Alkali das Amin (Sdp.₁₆ 175–195°) in sehr reiner Form.

0.1080 g Subst.: 0.3192 g CO₂, 0.1354 g H₂O. — 0.1140 g Subst.: 5.5 ccm N (19°, 762 mm).

C₁₇H₃₃N. Ber. C 80.54, H 13.93, N 5.33. Gef. C 80.60, H 14.03, N 5.66.

Die Behandlung mit Alkali (9 Mol.) und Dimethylsulfat führt zur Bildung einer nicht ganz festen, etwas gelatinösen Masse, die sich aber bei schwachem Unterdruck gut und ohne Verluste absaugen läßt. In gut kristallisierten Zustand konnten wir die quartäre Verbindung nicht überführen. Die weiteren Operationen verliefen völlig glatt: während das in einem kleinen Parallelversuch mit Alkali und Jodmethyl erhaltene, noch viel mehr gelatinöse Jodmethylat nach der Behandlung mit Ag₂O eine trübe, dunkle, sehr viel Silber enthaltende Flüssigkeit ergab, resultierte hier nach dem Kochen mit H₂SO₄ auf Zusatz von Ba(OH)₂ ein leicht absaugbarer BaSO₄-Niederschlag und ein wasserhelles Filtrat, das nach dem Konzentrieren auf dem Wasserbade, Abfiltrieren von etwas Bariumcarbonat und der wie gewöhnlich

durchgeführten Spaltung in ausgezeichneter Ausbeute die zu erwartenden Spaltprodukte lieferte. Der Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{32}$ hatte sich mit 63% Ausbeute gebildet: er ist wasserhell und siedet im wesentlichen bei $155-175^{\circ}$ (16 mm).

0.1011 g Subst.: 0.3191 g CO_2 , 0.1244 g H_2O .

$C_{17}H_{32}$. Ber. C 86.35, H 13.65. Gef. C 86.08, H 13.77.

Das basische Produkt war mit 31% d. Th. entstanden, zeigte den Sdp.₁₈ $175-195^{\circ}$ und eine $C_{17}H_{33}.N(CH_3)_2$ entsprechende Zusammensetzung.

0.1095 g Subst.: 4.55 ccm N (20° , 760 mm). — $C_{19}H_{31}N$. Ber. N 4.98, Gef. N 4.84.

Wir glauben auf Grund dieser Ergebnisse, daß die von uns ausgearbeitete Methode in jeder Beziehung empfehlenswert ist, und insbesondere überall da, wo es sich um Versuche mit größeren Mengen von Basen oder um das Arbeiten mit höhermolekularen basischen Verbindungen handelt, dem Arbeiten mit Jodverbindungen und Silberoxyd bei weitem vorzuziehen sein wird.

472. Julius v. Braun: Bemerkung zu der Arbeit von H. Hopff: Über Friedel-Craftssche Synthesen in der aliphatischen und hydro-aromatischen Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. November 1931.)

Im Heft 10 der „Berichte“ beschreibt H. Hopff¹⁾ eine Reihe schöner Versuche, aus denen hervorgeht, daß auch aliphatisch und hydro-aromatisch gebundener Wasserstoff in die Friedel-Craftssche Reaktion einbezogen werden kann; er schließt daraus, daß die Wielandsche Annahme, die Friedel-Craftssche Reaktion beruhe auf einer Anlagerung der halogenhaltigen Komponente an eine aromatische Doppelbindung und einer sich dann anschließenden Abspaltung von HCl, nicht für alle Fälle gilt, und daß genügend gelockerter Wasserstoff sich mit einem Chlorid (Säurechlorid) in Gegenwart von Aluminiumchlorid direkt umsetzen kann.

Ich möchte dazu bemerken, daß ich schon vor einiger Zeit Fälle, wo nicht-aromatischer Wasserstoff die Friedel-Craftssche Reaktion eingeht, beschrieben habe: 1912 stellte ich mit H. Deutsch²⁾ fest, daß ϵ -Phenylamylchlorid, $C_6H_5.[CH_2]_5.Cl$, mit $AlCl_3$ nicht Benzosuberan, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach Phenyl-cyclopentan, $C_6H_5.OH < [CH_2]_4$, und zwar in sehr glatter Weise liefert, und 1927 konnte ich gemeinsam mit M. Kühn³⁾ die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs sicher beweisen, die Reaktion auf einige homologe Verbindungen ausdehnen und vor allem zeigen, daß sie nicht etwa über ein primär gebildetes Produkt mit Lückenbindung ($C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$) führt. Ich zog daraus denselben Schluß, wie H. Hopff, daß ein genügend locker gebundenes H-Atom in Gegenwart von $AlCl_3$ mit einem Chloratom direkt unter HCl-Austritt reagieren kann.

¹⁾ B. 64, 2739 [1931].

²⁾ B. 45, 1267 [1912].

³⁾ B. 60, 2557 [1927].