

p-Nitro-phenyl-isatogen (Iso-Form): 0.5 g *p*-Nitro-phenyl-isatogen werden in 20 ccm Eisessig + 20 ccm konz. Salzsäure 20 Stdn. rückgekocht. Nach dem Abkühlen kristallisieren 0.4 g Nadeln aus. Aus Aceton und Tetrahydrofuran 1:1 erhält man orangefelbe Nadeln vom Schmp. 199–202° die keinen Verlust bei 60° zeigen.

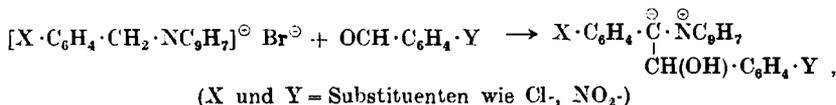
$C_{14}H_8O_4N_2$ (268.2) Ber. C 62.69 H 3.01 N 10.45 Gef. C 62.61 H 3.14 N 10.49

251. Fritz Kröhnke und Isolde Vogt: Untersuchungen an Benzylisochinolinium- und -chinolinium-Salzen*)

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen (Baden)]
(Eingegangen am 10. Oktober 1953)

Die Kondensation von Benzylisochinolinium-Salzen mit aromatisierten Aldehyden führt in guter Ausbeute zu den Betainen der Isochinolinium-äthanolreihe; die aus *o*-Nitro-benzaldehyd führt Licht in die entsprechenden Isatogene über. — Auch Cinnamylisochinolinium-Salze gehen mit Aldehyden Kondensationen ein.

Zu unserer Untersuchung über Benzylpyridinium-Salze¹⁾ haben wir öfter auch die entsprechenden Chinolinium- und vor allem die Isochinolinium-Salze herangezogen. Letztere ähneln in ihrem Verhalten den Pyridinium-Salzen, nur treten bei den Kondensationen mit Aldehyden, wenn man Natronlauge als Katalysator verwendet, gewöhnlich nicht die Bromide der Isochinolinium-äthanolreihe²⁾ auf, sondern die meist sattgelben Betaine daraus:



wie das für die mit Nitro-Gruppen substituierten Verbindungen bereits festgestellt worden ist³⁾. Diese Tatsache macht, wegen der Ätherlöslichkeit der Betaine, eine andere Art der Gewinnung möglich.

Die Ausbeuten sind oft recht gut, vor allem wenn man einen 3–4fachen Aldehyd-Überschuß nimmt, jedoch ist die Kristallisationsneigung der Betaine durchweg gering, auch zeigen sie keine scharfen Schmelzpunkte und geben bei 60° i. Vak. häufig $\frac{1}{4}$ Mol. Hydratwasser ab. Aber die Eigenschaften der Betaine sind so, wie man sie erwarten muß.

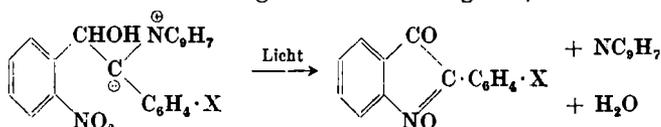
Die erhaltenen Isochinolinium-äthanolbetaine sind in Tafel 3 (S. 1510) zusammengestellt, in Tafel 1 (S. 1506) die zugrunde liegenden Benzylisochinolinium-halogenide, die meist auch nicht bekannt waren. Sie werden entsprechend den Pyridinium-Salzen erhalten. Dagegen erfordert die Bildung der in Tafel 2 (S. 1508) aufgeführten Benzylchinolinium-Salze beträchtlich längere Einwirkungszeiten der Komponenten; sucht man der sich dadurch anzeigenden Behinderung durch Kondensieren bei höherer Temperatur zu begegnen,

*) XI. Mittelteil über „Synthesen von Pyridinium-äthanolen“; X. Mittelteil, vergl. voranstehende Arbeit. ¹⁾ F. Kröhnke u. I. Vogt, Chem. Ber. 85, 368 [1952].

²⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1358 [1935]: Aus Benzylisochinoliniumbromid und Benzaldehyd sowie *o*-Chlor-benzaldehyd waren die Äthanolbromide erhalten worden. ³⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. 84, 956 [1951].

so ist die Ausbeute gewöhnlich infolge von Nebenreaktionen gering. Die Aldehyd-Kondensationsprodukte aus Benzyl-chinolinium-Salzen zeigen unerfreuliche Eigenschaften⁴⁾ und sind daher nicht näher untersucht worden.

Licht (Sonnen- und UV-Licht) führt die mit *o*-Nitro-benzaldehyd erhaltenen Isochinolinium-äthanole unter Abspaltung der tertiären Base – am günstigsten auch hier in verd. Essigsäure – in Isatogene⁵⁾ über:



Diese Reaktion beweist zugleich, daß es sich wirklich um Kondensationsprodukte handelt und nicht etwa um Molekül-Verbindungen. Ihre Geschwindigkeit ist in der Isochinolinium-Reihe nahezu die gleiche wie bei den Pyridinium-äthanolen; in der Chinolinium-Reihe⁶⁾ aber geht die Isatogen-Bildung bedeutend langsamer vor sich.

Auch Cinnamyl-isochinoliniumchlorid ist mit mäßigem Erfolg zu Kondensationen herangezogen worden; die mit *o*-Nitro-benzaldehyd gelang in einer Ausbeute von 30% d. Th. an Chlorid-Hydrat. Cinnamyl-isochinolinium- wie auch -chinoliniumchlorid entstehen aus den Komponenten schwierig, aber in schließlich gut reproduzierbarer Weise. Diese Salze zeigen meist nur geringe Kristallisationsneigung. Außer den Chlorid-Hydraten und Pikraten ließ sich nur das Cinnamyl-isochinolinium-nitrit-Dihydrat in schwerlöslichen, recht unbeständigen Prismen gewinnen sowie das Cinnamyl-chinolinium-ferrocyanid, das mit 9 oder 10 Moll. Kristallwasser hellviolette Blättchen bildet und erwartungsgemäß ein typisches „tieffarbiges Ferrocyanid“⁷⁾ ist; als solches zeigt es die charakteristischen Pseudomorphosen mit Schwermetall-Salzen⁸⁾. Die Benzyl-chinolinium- und -isochinolinium-ferrocyanide werden später in anderem Zusammenhang beschrieben.

Die früher⁹⁾ aus Styrol-bromhydrin¹⁰⁾ und Chinolin sowie Isochinolin gewonnenen (Iso-)Chinolinium-äthanole wurden nach dem ebenfalls schon beschriebenen Verfahren¹¹⁾ in die Styryl-(iso)-chinoliniumbromide übergeführt, die beide als Dihydrate kristallisierten. Über ihr bemerkenswertes Verhalten beim Trocknen berichtet der Versuchsteil.

Allyl-chinoliniumbromid ließ sich, im Gegensatz zum Allyl-isochinoliniumbromid¹²⁾, nicht aldolartig mit Aldehyden umsetzen.

⁴⁾ Ausnahmen: *p*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid + *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd, Chem. Ber. **84**, 960–961 [1951]. ⁵⁾ F. Kröhnke u. I. Vogt, Chem. Ber. **85**, 376 [1952].

⁶⁾ Das betr. Chinolinium-äthanol ist beschrieben in Chem. Ber. **84**, 961 [1951].

⁷⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. **83**, 35 [1950].

⁸⁾ F. Kröhnke, Angew. Chem. **62**, 222 [1950].

⁹⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 661f. [1934].

¹⁰⁾ Statt des Halogenhydrins kann man hier wie fast stets auch die zugehörige Oxido-Verbindung heranziehen (L. C. King u. W. B. Brownell, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2507f. [1950]); doch entstehen dann zwei Isomere.

5	J(<i>o</i>)	Br	x 3 A. Kleine, schmale Prismen u. Polyeder v. Schmp. 187—189°, Verl. bei 100° 2,3%; Ber. für $\frac{1}{2}$ H ₂ O 2,1% x A. Kurze, derbe Prismen v. Schmp. 142—143°	$[C_{16}H_{13}N_2]Br + \frac{1}{2}H_2O$ (435.1) Ber. C 44.16 H 3.24 N 3.22 Gef. C 44.50 H 3.42 N 3.00	Pikrat: Sattgelbe, längliche, rhomb. Tafeln v. Schmp. 143—144°
6	J(<i>m</i>)	Br ClO ₄	x 20 A. Oktaederartige Prismen v. Schmp. 228—229° x 45 A. Polyeder v. Schmp. 134—135°	$[C_{16}H_{13}N_2]Br$ (426.1) Ber. C 45.10 H 3.08 Gef. C 45.37 H 3.06	Pikrat (x 80 A.): Sattgelbe Nadeln v. Schmp. 154—155°
7	J(<i>p</i>)	Br ClO ₄	x A. Derbe, domat. Prismen v. Schmp. 221—222° x viel A. Schmale Prismen v. Schmp. 176—177°	$[C_{16}H_{13}N_2]Br$ (426.1) Ber. C 45.10 H 3.08 N 3.29 Gef. C 44.96 H 3.16 N 3.67	Pikrat (x 50 A.): Sattgelbe, prismat. Nadeln v. Schmp. 145°. — Perchlorat u. Bromid: Orange Lumi
8	Cl(<i>o</i>)-Cl(<i>p</i>)	Br ClO ₄	x 4 A. Kleine Rhomboeder v. Schmp. 206—208° x 100 A. Derbe, 6stz. Prismen v. Schmp. 187—198°	$[C_{16}H_{13}N_2]Br$ (369.1) Ber. C 52.06 H 3.28 N 3.80 Gef. C 51.83 H 3.40 N 4.26	Pikrat (x 70 A.): 6stz. Blättchen v. Schmp. 135°. — Bromid: Intensiv rötlichgelbe, Perchlorat: intens. violette Lumi
9	Cl(<i>m</i>)-Cl(<i>p</i>)	Br ClO ₄	x 10 Me. Quadrat. Tafeln v. Schmp. 249—250° x 100 A. Rautenblätter, Schmp. 199°	$[C_{16}H_{13}N_2]Br$ (369.1) Ber. C 52.06 H 3.28 N 3.80 Gef. C 51.89 H 3.44 N 3.96	Pikrat (x 50 A.): Prismen u. Tafeln v. Schmp. 133—134°. — Perchlorat: Mäßig stark violette Lumi
10	Cl(<i>o</i>)-Cl(<i>o'</i>)	Br ClO ₄	x 10 A. Kurze, derbe Prismen u. Nadeln v. Schmp. 216—218° x 90 A. Derbe Polyeder v. Schmp. 190—191°	$[C_{16}H_{13}N_2]Br$ (369.1) Ber. C 52.06 H 3.28 N 3.80 Gef. C 51.82 H 3.51 N 3.87	Pikrat (x 130 Tln. 50-proz. A.): Rhomboeder v. Schmp. 185—186°. — Bromid: Intens. gelbe, Perchlorat: intens. hellviolette Lumi
11	CN(<i>p</i>)	Br ClO ₄	x 3 A. oder x 6 W. Schmale Prismen v. Schmp. 189—190° (getr.); Verl. 60° 10%, W. A 10% = 2H ₂ O Feine Blätter u. Prismen v. Schmp. 195—196°	$[C_{17}H_{13}N_2]Pr + 2H_2O$ (361.2) Ber. C 56.53 H 4.74 N 7.76 Gef. C 56.15 H 4.88 N 7.50	Pikrat (x 100 A.): 6stz. Tafeln v. Schmp. 143 bis 144°. — Das Nitrat bildet lange, in W. wenig lösliche Prism. — Perchlorat: tiefblaue Lumi
12	(OCH ₃) ^(m) (OCH ₃) ^(p)	Cl ClO ₄	x 3 A. + Ä. Kleine Stäbchen v. Schmp. 207 bis 208°, Verl. 4%, W. A. 4%, ber. $\frac{3}{4}$ H ₂ O = 4.1% x viel A. 6stz. Täfelchen v. Schmp. 212—213°	$[C_{19}H_{15}O_2N]Cl + \frac{3}{4}H_2O$ (329.3) Ber. C 65.65 H 5.97 N 4.25 Gef. C 65.40 H 6.18 N 4.22	Pikrat: Citronengelbe, lange Prismen v. Schmp. 55—57° (aus viel A.); es zeigt hellorange, das Bromid u. Perchloratgelbe Lumi

Tafel 2. Benzyl-chinolinium-Salze



Erläuterungen s. Tafel 1

Benzyl-chinolinium-Salze lassen sich häufig direkt aus den Komponenten, also ohne Lösungsmittel, durch Erwärmen auf 60–70° oder aber durch Kochen der wägr. Suspension der Komponenten vorteilhaft gewinnen. An Benzyl-chinolinium-Salzen sind bereits in unseren früheren Arbeiten beschrieben (in Klammern Ergänzungen und Berichtigungen): *o*-Nitro-benzyl-chinoliniumchlorid ist schwer zugänglich: C. G. Raison, J. chem. Soc. [London], 1949, 2070ff. Schmp. des gelblichen Jodids 203–204°; F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 49 [1950]. — *m*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid: ebenda, S. 46. (Schmp. aus Wasser 223–224°, vorher innernd); Perchlorat: aus viel Alkohol Oktä- und Polyeder vom Schmp. 223–224°, vorher innernd; Nitrat: Schmp. 199–200°. *p*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid: ebenda S. 46. (Schmp. des Bromids 212° (Zers.); Jodid: gelb, Schmp. 186° (C. G. Raison, l. c.); Perchlorat: verwaschene Blättchen vom Schmp. 211–212°; aus heilem Aceton feine Nadeln. — Pikrylchlorid-Reaktion: litesubst. Benzyl-chinolinium-Salze geben mit Pikrylchlorid/Chloroform + 2 *n*-NaOH in Laufe von 1–3 Stdn. wenig charakteristisch hellbraune oder rote Farbe des Chloroforms. Über Komplexverbindungen von Benzyl-chinoliniumchlorid und -bromid mit Metallsalzen vergl. J. Michailenko, J. Russ. phys. chem. Ges. 61, 2253–2267 [1928] (C. 1930 I, 3835), z. B. (C₆H₅N·CH₂C₆H₄)₂Br₂·CuBr₂, schwarzviolette Kristalle, dasselbe mit CoBr₂ grüne Kristalle vom Schmp. 165° und viele andere. — Benzyl-chinolinium- und -chinolinium-Salze werden durch ein amerikanisches Patent (C. 1936 II, 2027) von Du Pont de Nemours und Co. als Vulkanisationsbeschleuniger, durch das Dtsch. Reichs-Pat. 698 905 (C. 1941 I, 978) als Gärungsbeschleuniger geschützt.

Nr.	Z' u. Z'' = Substituenten im Phenylkern	X (= Anion)	Umkrist. aus Kristallform, Schmp., Verlust	Formel, Mol.-Gew., Analyse	Pikrat u. andere Salze, Lumineszenz
1	--	Br	x W. Verwaschene Blättchen v. Schmp. 147 bis 149°; Verl. bei 100° 5.8% = 1H ₂ O; Schmp. dann 162°, W.A. 5.8%; 1H ₂ O = 5.6%	[C ₁₀ H ₁₄ N]Br (300.2)	Pikrat (x 90 A.): Rhomboeder v. Schmp. 143 bis 144°. — Perchlorat: Stark hellblaue Lumi. — Jodid: Schmp. 139° (J. chem. Soc. [London] 91, 1922 [1907])
2	Cl(o)	ClO ₄	x A. 4- u. 6stz. Blättchen v. Schmp. 121–122° x 2–3 A. Schmale, 6stz. Prismen v. Schmp. 170–172°; Verl. 9.7%, W.A. 2.7% = 1/2 H ₂ O	[C ₁₀ H ₁₃ NC]Br + 1/2 H ₂ O (343.6) Ber. C 55.94 H 4.11 N 4.08 Gef. C 55.02 H 4.16 N 4.26	Pikrat (x 40 Tle. 50-proz. A.): Prismen v. Schmp. 137–138°. — Bromid: Orange Lumi.
3	Cl(m)	Br	x A. + Aceton, Darbe Prismen v. Schmp. 120–122°; Verl. 3.8%, W.A.: keine x 50% A. Polyeder v. Schmp. 103–105°	[C ₁₀ H ₁₃ NC]Br + 1/2 H ₂ O (343.6) Ber. C 55.94 H 4.11 N 4.08 Gef. C 55.86 H 4.40 N 4.05	Pikrat (x 120 Tln. 50-proz. A.): Rhomb. Prismen. — Bromid: Nicht starke, orangefarbene Lumi.
4	Cl(p)	Br	x 2–3 A. Schmale, domat. Prismen v. Schmp. 129–131°, Verl. bei 60° 3.1%	[C ₁₀ H ₁₃ NC]Br + H ₂ O (362.6) Ber. C 54.50 H 4.29 N 3.97 Gef. C 54.32 H 4.65 N 4.16	Intensiv violette Lumi. — Pikrat (x 20 Tln. 50-proz. A. Stäbchen v. Schmp. 140–142°. — Perchlorat: Mäßig hellviolette Lumi.
5	Br(o)	Br	x 5 A. Blättchen v. Schmp. 150–154°; Verl. 60% 2.6%, W.A. keine; 2H ₂ O = 2.5%	[C ₁₀ H ₁₃ NBr]Br + 1/2 H ₂ O (368.1) Ber. C 49.52 H 3.64 N 3.61 Gef. C 49.65 H 3.77 N 3.13	

6	Br(p)	Br	Direkt aus den Komponenten bei 50° ge- wonnen; 85% x 10 W. Farblös. Kristalle v. Schmp. 122—123° Kein Verlust bei 20°	[C ₁₀ H ₁₂ NBr] Br + H ₂ O (397.1) Ber. C 48.39 H 3.81 N 3.53 Gef. C 48.46 H 4.01 N 3.52 (austrocknen)
7	J(o)	ClO ₄	x W. Prismat. Nadeln v. Schmp. 174—175° x 5 Me. Derbe Prismen v. Schmp. 185—186° Verl. 60° 2% = 1/2 H ₂ O; W.A.: keine	[C ₁₀ H ₁₂ NJ] Br + 1/2 H ₂ O (485.1) Ber. C 44.16 H 3.24 N 3.22 Gef. C 44.57 H 3.13 N 3.28
8	J(m)	Br ClO ₄	x A. + Äther. Rhomb. Prismen v. Schmp. 195 bis 196°; Verl. 60° 4.7%; W.A. 1% = fast 1/2 H ₂ O x A. Spitze Prismen v. Schmp. 173—175° vorder sinternd	[C ₁₀ H ₁₃ N] Br + 1/2 H ₂ O (423.1) Ber. C 44.47 H 3.19 N 3.24 Gef. C 44.23 H 3.29 N 2.94
9	J(p)	Br ClO ₄	x 6 A. kaum gelbe, schiefe Prismen v. Schmp. 181—182°; Verl. 100° 4.5%; kaum W.A. x 50% A. Prismen v. Schmp. 192—193°	[C ₁₀ H ₁₃ N] Br (436.1) Ber. C 45.10 H 3.08 N 3.29 Gef. C 44.72 H 3.26 N 3.49
10	Cl(o) Cl(p)	Br ClO ₄	x 6 A. Lange Prismen v. Schmp. 206—207° x 50% A. Verwachsene Prismen v. Schmp. 214—215°	[C ₁₀ H ₁₃ NC] Br (369.1) Ber. C 52.06 H 3.28 N 3.80 Gef. C 51.86 H 3.57 N 4.10
11	Cl(m) Cl(p)	Br	Direkt aus den Komponenten bei 60—70° ge- wonnen x 6—7 Me. 6- u. 8-seg. Tafeln v. Schmp. 217 bis 218°; Verl. 60° 9.4% = 2H ₂ O (8.9%), W.A. keine x 20 Tln. 50% A. Schmale Blättchen v. Schmp. 170—171°	[C ₁₀ H ₁₂ NC] Br (369.1) Ber. C 52.06 H 3.28 N 3.80 Gef. C 51.79 H 3.31 N 4.00 (getr.)
12	Cl(o) Cl(o')	Br ClO ₄	x 2—3 Tln. A. Blättchen v. Schmp. 196—198° Verl. 4.6% = 1H ₂ O; W.A. 3.8% x 50-proz. A. Blättchen v. Schmp. 224—226°	[C ₁₀ H ₁₂ NC] Br + 1 H ₂ O (387.1) Ber. C 49.65 H 3.64 N 3.62 Gef. C 49.50 H 3.65 N 3.82
13	CN(p)	Br ClO ₄	x 6 A. Drusen kleiner Stäbchen v. Schmp. 204—206° (Zers.) x 50% A. Spindelartige Blättchen v. Schmp. 232°, vorher sinternd	[C ₁₂ H ₁₄ N ₂] Br (325.2) Ber. C 62.78 H 4.03 N 8.61 Gef. C 62.89 H 3.92 N 8.71
14	NO ₂ (o) Cl(p)	Br ClO ₄	x W. Schmale Prismen u. Blättchen v. Schmp. 220—222° x viel A. kleine, 4-seit. Prismen v. Schmp. 175—176.5°	[C ₁₀ H ₁₃ N ₂ Cl] Br (379.6) Ber. C 50.62 H 3.19 N 7.38 Gef. C 50.37 H 3.36 N 7.53
15	OCH ₃ (m) OCH ₃ (p)	Cl	x wenig A. Schmale Blättchen v. Schmp. 198 bis 199°; Verl. 1.5% = etwa 1/2 H ₂ O; W.A. keine	[C ₁₀ H ₁₀ N ₂ Cl] + 1/2 H ₂ O (326.3) Ber. C 67.49 H 5.52 N 4.37 Gef. C 67.32 H 5.74 N 4.50

Intensiv gelbr Lumineszenz

Tafel 3. Benzyl-isochinolinium-äthanol-betaeine



Erläuterungen zur Tafel 3

Spalte „Darstellung, Ausbeute, Isotogen“: Zur Darstellung löste man 0.5 g Bromid und die jeweils angegebene Aldehydmenge (meist 3 Mol.) in je 8 cem Äthanol und Methanol, versetzte bei 20° mit 0.1 cem 10% Natronlauge in 1 cem Alkohol und ließ bei 20° so lange wie angegeben stehen. Danach wurden die ausgefallenen, gelben bis gelbroten, durchweg unscharf schmelzenden Mikrokristalle abfiltriert. Alle Betaeine sind leicht löslich in Äther. — Aus den mit *o*-Nitro-benzaldehyd dargestellten Isochinolinium-äthanol- wurden in etwa 40-proz. Essigsäure durch Bällchen mit der 300-Watt-UV-Lampe die betreffenden Isotogene gewonnen und mit den früher¹⁾ aus den zugehörigen Pyridinium-äthanol- ebenso erhaltenen Isotogenen durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt verglichen.

Bezüglich der gebrauchten Abkürzungen s. die Erläuterungen zu Tafel 1.

Nr.	Z' u. Z'' = Substituenten im Phenylkern B	Y = Substi- tuent im Phenyl- kern A	Darstellung, Ausbeute Isotogen	Schmelzpunkt Verlust beim Trocknen	Formel, Mol.-Gewicht, Analyse
1	—	—	Mit $\frac{1}{2}$ cem. Aldehyd, 8 Tage: 23% Äthanolbromid ¹⁾	Schmp. aus Aceton + Wasser 160—165° (Zers.)	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (325.4) Ber. C 84.89 H 5.88 Gef. C 84.21 H 5.76
2	—	Cl(o)	Mit 0.3 cem Aldehyd, 8 Tage: 23—24% Äthanolbromid; Fußn. ²⁾	Schmp. aus Aceton + Wasser 140—150°	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NCl}$ (359.8) Ber. C 76.77 H 5.04 Gef. C 76.56 H 5.22
3	—	NO ₂ (o)	Mit 0.5 g Aldehyd, 3 Tage: 12.5% Isotogen; Schmp. 185—186°	Schmp. aus Aceton + Wasser 155—165°	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$ (370.4) Ber. C 74.58 H 4.88 Gef. C 74.53 H 5.29
4	Cl(o)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage: 100% Isotogen; Schmp. 150—152°	Schmp. 114—120°. — Verl. bei 60°: 3.1%, W.A. 1% = $\frac{1}{2}$ H ₂ O	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (408.3) Ber. C 67.49 H 4.31 Gef. C 67.72 H 4.34
5	Cl(o)	NO ₂ (m)	3fache Aldehyd-Menge, 2 Tage: 81%	Schmp. 105°. — Verl. 60°, 1.8%, W.A. 1% = $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (408.3) Ber. (s. Nr. 4) Gef. C 67.32 H 4.26
6	Cl(m)	NO ₂ (o)	Mit 0.6 g Aldehyd, 3 Tage: 54% Isotogen; Schmp. 146—147°	Schmp. 131°. — Verl. 60°: 15.2%	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (408.3) Ber. (s. Nr. 4) Gef. C 67.76 H 4.58
7	Cl(m)	NO ₂ (m)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage: 77%	Schmp. 116—120°. — Verl. 60°: 23%, W.A. —	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (404.8) Ber. C 68.24 H 4.23 Gef. C 68.30 H 4.71
8	Cl(p)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 6 Tage: 39% Isotogen; Schmp. 173—173°	Schmp. 128—130°. — Verl. 60°: 5.2%, keine W.A.	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (404.8) Ber. (s. Nr. 7) Gef. C 68.07 H 4.45
9	Cl(p)	NO ₂ (m)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage: 86%	Schmp. 156—162°. — Verl. 60°: 14%, W.A.: 1.5%	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (408.3) Ber. (s. Nr. 4) Gef. C 67.52 H 4.61

10	Hr(o)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage; 95% Isatogen; Schmp. 136–139°	Schmp. 140–149°. — Verl. 60°: 1.5%, keine W.A.	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N ₃ Br (449.3) Ber. C 61.48 H 3.81 Gef. C 61.43 H 4.04
11	J(p)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage; 45% Isatogen; Schmp. 178°	Schmp. 130–140°. — Verl. 60°: 3.1%, keine W.A.	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N ₃ J (496.3) Ber. C 55.66 H 3.45 Gef. C 55.56 H 3.71
12	J(p)	NO ₂ (m)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage; 86%	Schmp. 11°C. — Verl. 60°: 1.3%, keine W.A.	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N ₃ J (496.3) Ber. (e. N. 3.1) C 55.66 H 3.45
13	CN(p)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage; 76% Isatogen; Schmp. 216–217°	x Aceton + Wasser: Schmp. 140–147°	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N ₃ (395.4) Ber. C 72.90 H 4.33 Gef. C 72.75 H 4.49
14	Cl(o) Cl(p)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage; 45% Isatogen; Schmp. 159–160°	Schmp. 110–125°. — Verl. 60°: 3.6%, W.A. 3.6%; 1 H ₂ O = 3.9%	C ₂₃ H ₁₉ O ₂ N ₃ Cl ₂ (457.2) Ber. C 60.42 H 3.97
15	Cl(m) Cl(p)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 2 Tage; 34% Isatogen; Schmp. 198–199°	Schmp. 135–140°. — Verl. 60°: 3.4%, W.A. 1% = etwa 1/4 H ₂ O	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N ₃ Cl ₂ + 1/4 H ₂ O (443.8) Ber. C 62.24 H 3.75 Gef. C 62.16 H 3.95
16	Cl(m) Cl(p)	NO ₂ (m)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage; 98%	Schmp. 125–130°. — Verl. 60°: 3.3%, keine W.A.	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N ₃ Cl (439.3) Ber. C 62.88 H 3.67 Gef. C 62.89 H 3.76
17	NO ₂ (m)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage; 53% Isatogen; Schmp. 239–241°	Schmp. 130–138°. — Verl. 60°: 6.5%, W.A. 0.9%; 1/4 H ₂ O = 1%	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N ₃ + 1/4 H ₂ O (419.9) Ber. C 65.79 H 4.20 Gef. C 65.80 H 4.41
18	Cl(p) NO ₂ (o)	NO ₂ (o)	3fache Aldehyd-Menge, 3 Tage; 53%	Schmp. 90–95°. — Verl. 60°: 4% = ca. 1 H ₂ O	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ N ₃ Cl + 1 H ₂ O (467.8) Ber. C 59.05 H 3.88 Gef. C 59.36 H 4.26

Beschrieben wird schließlich noch eine krist. Molekül-Verbindung aus *p*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid und Anilin¹³). Es war aufgefallen, daß sich nitrierte Benzyl-cyclammonium-Salze mit orangeroter Farbe in Anilin, mit tieferer in Methyl-anilin lösen. Die isolierte Molekül-Verbindung macht das Auftreten der tiefen Farbe verständlich, denn auch Nitrobenzol und Anilin mischen sich bekanntlich unter Auftreten einer orangeroten Farbe; sie wird mit einer Wechselbeziehung zwischen Amino- und Nitro-Gruppe erklärt, die der Redoxbathochromie nahesteht; wir möchten dafür den Ausdruck „Kryptosalzbildung“ vorschlagen. Die Molekül-Verbindung wird schon durch warmes Wasser zerlegt; unter 20 Torr über Diphosphorpentoxyd ist sie bei 20° ganz beständig, bei 100° aber wird das Anilin vollständig abgegeben und das farblose Nitrobenzyl-chinoliniumbromid bleibt zurück.

Beschreibung der Versuche

Cinnamyl-isochinoliniumchlorid: Nach 7stdg. Stehenlassen von 5.1 g Cinnamylchlorid und 5 ccm Isochinolin in 10 ccm Aceton bei 20° hat sich ein Öl abgeschieden, das man weitere 14 Tage aufbewahrt und dann mit Dioxan verreibt: 8.45 g = 90% d. Th. (ohne Dioxan erreicht man keine Kristallisation). Man reinigt aus Alkohol + Dioxan 1:1, filtriert mit Tierkohle und fällt mit Äther farblose, gerade Prismen; sie sind unlöslich in kaltem Aceton, leicht löslich in kaltem Chloroform und zeigen intensiv

¹³) Komplex-Verbindungen aus Benzyl-chinoliniumchlorid und aromatischen Aminen, die offenbar farblos sind, beschreibt A. F. Vompe, Doklady Akad. Nauk URSS. 60, 803 [1948]; C. A. 43, 645c [1949].

blaue Lumineszenz im UV-Licht; Schmp. 105–106°, vorher sinternd. Beim Trocknen bei 20° tritt kaum Verlust auf, bei 65° in 9 Stdn. aber 9.9% (2 H₂O = 10.9%).

C₁₃H₁₆N]Cl (281.8) Ber. C 76.72 H 5.72 N 4.97 Gef. C 76.29 H 5.82 N 4.73

(in der lufttrockenen Subst. nach Abzug von 10% Wasser)

Pikrylchlorid-Reaktion (mit 2*n* Na₂CO₃): braun, dann empfindlich tiefrot. — Ferrocyanid und Rhodanid blieben ölig, ebenso das Perchlorat.

Nitrit-Dihydrat: Aus der wäbr. Lösung mit festem Natriumnitrit. Prismat, Nadeln vom Schmp. 50–51°; Verlust beim Trocknen bei 20° 11%, entspr. 2 H₂O. Das Salz war der Analyse nach noch nicht aschefrei.

Pikrat: Aus 60 Tln. 50-proz. Alkohol lange, schmale, sattgelbe Prismen vom Schmp. 147–148°.

Kondensation mit *o*-Nitro-benzaldehyd: 0.5 g Chlorid und 0.6 g Aldehyd in je 4 ccm Äthanol und Methanol läßt man mit 0.15 ccm Diäthylamin 2 Tage bei 0° stehen und versetzt dann mit reichlich Äther. Es fällt ein Harz, das mit Wasser verrieben kristallisiert: 30% d. Theorie. Aus Alkohol kommen dünne Blättchen vom Schmp. 187–188° (bereits bei 155° sinternd, dann wieder fest werdend). — Verlust bei 60° 5%, Wiederaufnahme 4.3% (1 H₂O = 4%).

C₂₃H₂₁O₃N₂]Cl + 1 H₂O (450.9) Ber. C 66.59 H 5.14 N 6.21

Gef. C 66.75 H 5.50 N 6.06

Cinnamyl-chinoliniumchlorid wird entspr. der Isochinolinium-Verbindung dargestellt, doch geht die Reaktion bedeutend langsamer vor sich. Ausbeute nach 3 Wochen bei 20° 69% d. Theorie. Auch hier bewirkt man Kristallisation des ausgeschiedenen Öls durch Verreiben mit Dioxan. — Aus Chloroform + Äther kommen feine, weiße Nadeln, die am Licht rötlich werden. Schmp. 128°, vorher rot sinternd. — Verlust in 9 Stdn. bei 60° 9.4%, ber. für 1½ H₂O 8.7%; Wiederaufnahme 2.3% = etwa ½ H₂O.

C₁₃H₁₆N]Cl + 1.5 H₂O (308.8) Ber. C 70.00 H 6.20 N 4.54

Gef. C 69.84 H 6.35 N 4.44 (lufttrocken)

Pikrylchlorid-Reaktion (mit *n* NaOH): braun, dann empfindlich tiefrot; mit 2*n* Na₂CO₃ zuerst grün.

Das Pikrat bildet aus 60 Tln. 50-proz. Alkohol hell rotgelbe Prismen vom Schmp. 130–133°.

Cinnamyl-chinolinium-ferrocyanid: aus 1 g Chlorid in 2.5 ccm Wasser fällt 1 g Kaliumferrocyanid in 1.5 ccm Wasser ein violettes Öl, das dann in hellviolette Blättchen übergeht. Man kristallisiert aus wenig Wasser um. — Verlust in 16 Stdn. bei 20° 6.1% = etwa 4 H₂O, dabei graugrün; 4.1% werden beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen.

[C₁₃H₁₆N]₄Fe(CN)₆ + 9 H₂O (1359.4) Ber. C 68.91 H 6.08 Gef. C 68.94 H 6.47 (lufttrocken)

Allyl-isochinolinium-pikrat kommt aus 200 Tln. Alkohol in orangefarbenen Tafeln und außerdem in goldgelben 6seitig. Tafeln vom Schmp. 163–164°. — Das Perchlorat¹⁴⁾ zeigt stark hellviolette Lumineszenz im Quarzlicht. — Das Bromid¹⁴⁾ ist früher mit *o*-Chlor-benzaldehyd sowie mit *o*-Nitro-benzaldehyd umgesetzt worden (Ausb. 30% d. Th., Schmp. 212–214°).

Allyl-chinoliniumbromid¹⁵⁾: 10 ccm Allylbromid in 30 ccm Aceton oder Benzylalkohol läßt man mehrere Tage mit 20 ccm Chinolin bei 20° im Dunkeln stehen, verreibt dann die abdekantierten Kristalle mit etwas Aceton und kristallisiert aus Dioxan/Alkohol (1:1) um; Ausb. 85% d. Theorie. Aus 2 Tln. Alkohol (+ Äther) Blättchen vom Schmp. 168–169°; kein Verlust beim Trocknen bei 100°.

C₁₂H₁₂N]Br (250) Ber. C 57.60 H 4.80 N 5.60 Br 32.00

Gef. C 57.75 H 4.91 N 5.57 Br 32.13

Pikrylchlorid-Reaktion (mit *n* NaOH): nach Stehenlassen tiefrot. Das Perchlorat bildet aus 5 Tln. Wasser rhomb. Prismen vom Schmp. 99–102°, das Pikrat aus 50-proz. Alkohol dünne Blättchen vom Schmp. 144–145°.

¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1357 [1935].

¹⁵⁾ C. 1937 I, 2173; Schmp. 171°.

[β -Oxy- β -phenyl-äthyl]-isochinoliniumbromid¹⁶⁾ entsteht aus 11.3 g Styrol-bromhydrin + 12 ccm Isochinolin in besserer Ausbeute, als früher⁹⁾ angegeben, wenn man 8 Stdn. bei 100° im Trockenschrank stehen läßt, dann mit 100 ccm Wasser unter gelegentlichem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt und die über Nacht aus-
geschiedenen Kristallkrusten absaugt und mit Aceton wäscht: 12.5 g (66% d.Th.); Schmp. des i. Vak. getrockneten Salzes (Verlust: 1 Mol. Hydratwasser!) 166—168°.

Styryl-isochinoliniumbromid¹⁶⁾: 3 g Äthanolbromid und 6 ccm Benzoylchlorid erhitzt man 70 Min. auf 185—200° (Ölbad); nach dem Abkühlen knetet man gründlich mit Aceton durch: 2.8 g Kristalle, die noch ein wenig Benzoesäure und etwas Chlorid enthalten; Ausb. etwa 85% d.Theorie. Aus 6—8 Tln. Wasser erscheinen lange, citronengelbe Nadeln, die bei 90° schnell und ohne erkennbare Farbvertiefung den 2 Moll. Wasser entsprechenden Verlust zeigen (10.5%) und dann bei 219—220° schmelzen. Beim Liegen an der Luft werden 2 Moll. Kristallwasser in zwei Tagen wiederaufgenommen. Das sowohl in kaltem Wasser wie in kaltem Aceton wenig lösliche Bromid löst sich leicht im Gemisch der beiden Lösungsmittel. Es zeigt intensiv gelbe bis gelbgrüne Lumineszenz im Quarzlicht, ebenso das Perchlorat (rhomb. Prismen aus Alkohol vom Schmp. 207 bis 208°). Beide Salze zeigen zudem in wäßriger Lösung intensiv hellblaue bzw. gelbgrüne Fluoreszenz, die im Quarzlicht beim Verdünnen zunächst noch intensiver wird. Das Jodid vom Schmp. 237° bildet kleine, kurze, tiefgelbe Prismen, die über Nacht unter der Lösung oberflächlich tief braunrot werden¹⁷⁾. Hellgelb sind das Nitrit (schmale Prismen) und die kleinen Prismen des Rhodanids.

[β -Oxy- β -phenyl-äthyl]- α -chinoliniumbromid ist ebenfalls bereits früher⁹⁾ beschrieben worden; aus Alkohol kurze, derbe Prismen vom Schmp. 115—118° des Monohydrats; Schmp. der getrockneten Substanz 180—182°. — Perchlorat: aus Alkohol kleine Prismen vom Schmp. 190—195°. — Das Jodid bildet Büschel gelber, schmaler, zugespitzter Prismen aus Wasser vom Schmp. (aus Alkohol) 196°; die Schmelze ist rot.

Styryl-chinoliniumbromid erhielt man entsprechend der Isochinolinium-Verbindung (1½ Stdn. bis 195° im Ölbad). Man wusch zweimal mit Äther, zweimal mit Aceton und kristallisierte den Rückstand aus heißem Wasser mit Tierkohle um, wonach man mit Natriumbromid aussalzte: gelbe, feine Nadeln, die mit wenig eiskaltem Wasser gedeckt wurden; Ausb. etwa 50% d.Theorie. Aus 8 Tln. Wasser hellgelbe Nadeln und Prismen des Dihydrats vom Sinterbereich 62—105°. Verlust bei 20° i. Vak. in 20 Stdn. 10.6% unter nur geringer Vertiefung der gelben Farbe, Schmp. dann 139—140°, vorher sinternd; ber. für 2 H₂O: 10.3%, Wiederaufnahme beim Liegen an der Luft 10.3%. — Verlust bei 60°, dann 100° ebenfalls 10.5%, danach fahlgelb, Schmp. 149°. Man beobachtet jetzt keine Wiederaufnahme beim Liegen an der Luft. Es muß also beim Trocknen bis 100° eine Veränderung (cis-trans-Umlagerung?) stattgefunden haben.

C₁₇H₁₄N]Br + 2 H₂O (348.2) Ber. C 58.63 H 5.21 N 4.08

Gef. C 58.36 H 4.98 N 4.01 (lufttrocken)

Die Substanz zeigt grüngelbe Lumineszenz im Quarzlicht, bedeutend schwächer als die Isochinolinium-Verbindung; in wäßriger Lösung nur schwach gelbgrüne Fluoreszenz.

Molekül-Verbindung aus *p*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid und Anilin: *p*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid löst sich in kaltem Anilin mit orangeroter Farbe auf. Äther fällt ein orange-rotes Öl, das beim Reiben zu rötlich-gelben, vierseitigen Tafelchen kristallisiert. Zur Reinigung wird die Lösung der Substanz in kaltem Anilin noch einmal mit Äther gefällt. Schmp. 145—146°, Sintern ab 140°; die Schmelze ist rotbraun.

C₁₆H₁₃O₂N₂]Br · C₆H₇N (438.3) Ber. C 60.28 H 4.60 N 9.59 Br 18.24

Gef. C 60.05 H 4.67 N 9.43 Br 18.40

¹⁶⁾ Vergl. King u. Brownell, l. c.¹⁰⁾; die amerikan. Autoren beschreiben ein Monohydrat, das wir nicht erhalten konnten.

¹⁷⁾ Es ist eine häufig zu beobachtende Erscheinung, daß auskristallisierte Jodide unter ihrer wäßr. Mutterlauge infolge teilweiser Luft-Oxydation des Jod-Ions Perjodide ausscheiden. Möglicherweise sind manche gelegentlich in der Literatur auftretende „dunklere Modifikationen“ von Jodiden so zu erklären.

Die Substanz zeigt i. Vak. bei 20° keinen Verlust; bei 100° werden in 6 Stdn. 21.1% abgegeben, ber. für 1 Mol. Anilin 21.2%. Es liegt dann *p*-Nitro-benzyl-chinolinium-bromid vor. Die Mol.-Verb. ist in warmem Wasser unter Zersetzung in die Komponenten farblos löslich. — Auch andere *p*-Nitro-benzyl-chinolinium-Salze, etwa das Perchlorat, lösen sich orangerot in Anilin, in Methylanilin tiefrot; ebenso verhalten sich die entsprechenden Isochinolinium-Salze.

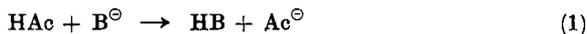
252. Hans Brockmann und Ernst Meyer: Äquivalent- und Molekulargewichts-Bestimmungen durch potentiometrische Mikrotitration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 12. Oktober 1953)

Die potentiometrische Titration schwacher Säuren in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wurde zu einer Mikromethode entwickelt und als Differentialtitration zur Äquivalent- und Molekulargewichts-Bestimmung neuer Naturstoffe verwendet.

Eine schwache Säure HAc läßt sich mit einer Base B[⊖] nach (1) nur dann maßanalytisch erfassen, wenn die Dissoziationskonstante K_{HB} der korrespondierenden Säure HB erheblich kleiner ist



als die Dissoziationskonstante K_{HAc} der Säure, d.h. wenn der Quotient $Q = \frac{K_{\text{HB}}}{K_{\text{HAc}}}$ eine gewisse Größe nicht überschreitet. Je kleiner K_{HB} ist, desto weiter verschiebt sich die Grenze der Titrierbarkeit nach schwachen Aciditäten hin. Daher können Säuren, die sich infolge Hydrolyse der Alkalimetrie in Wasser entziehen, ohne weiteres mit Basen titriert werden, deren korrespondierende Säuren HB weniger sauer sind als H₂O, die korrespondierende Säure der OH-Ionen. Als solche Basen lassen sich die Anionen von Alkoholaten verwenden. Die für derartige Titrationen verwendbaren Lösungsmittel haben folgende Bedingungen zu erfüllen: Sie müssen 1. die zu titrierende Säure und ihre Salze genügend lösen, 2. ein ausreichendes Ionisationsvermögen besitzen, damit eine echte Ionenreaktion stattfinden kann und eine elektrometrische Messung möglich ist, und sie dürfen 3. nicht durch Abgabe von Protonen die Konzentration von HB erhöhen, d.h. als Säure mit HAc in Konkurrenz um B treten.

Bedingung 3 wird von den zur Titration geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Gemischen von Alkoholen und neutralen Lösungsmitteln (z.B. Benzol-Methanol), Butylamin, Äthylendiamin und Dimethylformamid, in verschiedenem Maß erfüllt¹⁾. Durch Wechsel des Lösungsmittels läßt sich daher die Grenze zwischen titrierbaren und nicht mehr titrierbaren Säuren verschieben. Dadurch wird es möglich, „Differentialtitrationen“ durchzuführen, d.h. bei Verbindungen mit mehreren sauren Gruppen die schwach sauren nach Belieben mitzubestimmen oder auszulassen.

Die unterste Grenze der mit einer echten Ionenreaktion noch titrierbaren Acidität erreicht man wohl in Äthylendiamin mit Natriumcolaminat²⁾. Darüber hinaus lassen sich auch Krypto-Ionen-Reaktionen zur Titration verwenden. So konnten Higuchi und Mitarbb.³⁾ Alkohole in Tetrahydrofuran mit Lithiumaluminiumamid (Indikator: *N*-Phenyl-*p*-amino-azobenzol) maßanalytisch bestimmen und sogar Amine⁴⁾ sowie bestimmte

1) Zusammenfassende Literatur: J. A. Riddick, *Analytic. Chem.* **24**, 41 [1952].

2) M. L. Moss, J. H. Elliott u. R. T. Hall, *Analytic. Chem.* **20**, 784 [1948].

3) T. Higuchi, J. Concha u. R. Kuramoto, *Analytic. Chem.* **24**, 685 [1952].

4) T. Higuchi, C. J. Lintner u. R. H. Schleif, *Science* **111**, 63 [1950].