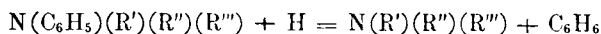


382. Hermann Emde: Spaltung quartärer Ammoniumsalze durch naszierenden Wasserstoff.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemisch-pharmazeutischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

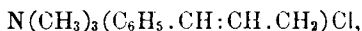
(Eingegangen am 29. Juni 1909.)

In diesen Berichten hat kürzlich Hr. Bruno Emmert¹⁾ zwei Mitteilungen über die Elektrolyse von Trialkyl-phenyl-ammoniumjodiden und quartären Pyridinium- und Chinoliniumsalzen gemacht. Die dort beschriebenen Spaltungen der Kationen quartärer Aniliniumsalze:

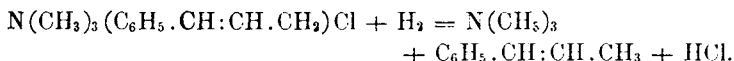


in ein Trialkylamin und Benzol berühren sich nahe mit Untersuchungen, die im hiesigen Institute bereits mehrere Jahre im Gange sind.

Den Anstoß zu unseren Untersuchungen gab die gelegentliche Beobachtung²⁾, daß es nicht gelingt, an die Äthylendoppelbindung des Trimethyl-styryl-ammoniumchlorids,



Wasserstoff anzulagern. Vielmehr spaltet sich dieses quartäre Ammoniumchlorid in wäßriger Lösung unter dem Einflusse von Natriumamalgam in Trimethylamin und Phenylpropylen:



Wird jedoch an die olefinische Doppelbindung des Styrylrestes z. B. unterchlorige Säure oder Wasser angelagert, so erweisen sich die so entstandenen quartären Ammoniumchloride als gegen Natriumamalgam durchaus beständig. Die geringe Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung im Trimethyl-styryl-ammoniumchlorid ist demnach durch die benachbarte olefinische Kohlenstoffdoppelbindung bedingt³⁾.

In der Spaltbarkeit durch naszierenden Wasserstoff ist somit ein Maß für die Festigkeit der N.C-Bindung in quartären Ammoniumverbindungen gegeben.

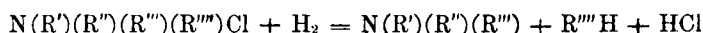
Zur Prüfung, ob in der Gruppierung C:C.C.N allgemein eine verminderte Festigkeit der N.C-Bindung infolge der relativen Lage zur C:C-Bindung vorhanden ist, wurde nun zunächst das Verhalten anderer quartärer Ammoniumverbindungen gegen naszierenden Wasserstoff untersucht.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1507 und 1997 [1909].

²⁾ Arch. für Pharm. **244**, 289 [1906].

³⁾ l. c. und Journ. für prakt. Chem. **76**, 509 [1907].

Bei folgenden Ammoniumverbindungen konnte eine Spaltung in tertiäres Amin und Kohlenwasserstoff:



festgestellt werden, wobei der als Kohlenwasserstoff abgespaltene Rest stets derjenige bzw. einer von denjenigen ist, welche eine Kohlenstoffdoppelbindung (als Äthylen- oder Benzolbindung) enthalten:

Quartäre Ammoniumverbindung	Spaltstücke	
	Tertiäres Amin	Kohlenwasserstoff
Trimethyl-styryl-ammoniumchlorid $N(CH_3)_3(C_9H_9)Cl$	Trimethylamin $N(CH_3)_3$	Phenylpropylen $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$
Triäthyl-styryl-ammoniumchlorid $N(CH_3)_3(C_9H_9)Cl$	Triäthylamin $N(C_2H_5)_3$	»
Tripopyl-styryl-ammoniumchlorid $N(C_3H_7)_3(C_9H_9)Cl$	Tripopylamin $N(C_3H_7)_3$	»
Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorid $N(CH_3)_2(C_6H_5)(C_9H_9)Cl$	Dimethylanilin $N(CH_3)_2(C_6H_5)$	»
Dimethyl-distyryl-ammoniumchlorid $N(CH_3)_2(C_9H_9)_2Cl$	Dimethyl-styryl-amin $N(CH_3)_2(C_9H_9)$	»
Methyl-phenyl-distyryl-ammoniumchlorid $N(CH_3)(C_6H_5)(C_9H_9)_2Cl$	Methyl-phenyl-styryl-amin (Methylstyrylanilin) $N(CH_3)(C_6H_5)(C_9H_9)$	»
Äthyl-tristyryl-ammoniumchlorid $N(C_2H_5)(C_9H_9)_3Cl$	Äthyl-distyryl-amin $N(C_2H_5)(C_9H_9)_2$	»
Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid- und -jodid $N(CH_3)_3(CH_2 \cdot C_6H_5)Cl [J]$	Trimethylamin $N(CH_3)_3$	Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$
Dimethyl-dibenzyl-ammoniumchlorid und -jodid $N(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_6H_5)_2Cl [J]$	Dimethyl-benzylamin $N(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_6H_5)$	»

Im Gegensatz dazu ließ sich weder beim Styryl-pyridiniumchlorid noch beim Styryl-chinoliniumchlorid eine analoge Spaltung konstatieren.

Weiter wird Trimethyl-allyl-ammoniumjodid, $N(CH_3)_3(CH_2 \cdot CH:CH_2)$, durch naszierenden Wasserstoff überhaupt nicht verändert.

Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid, $N(CH_3)_3(C_6H_5)J$, erfährt selbst bei tagelanger Behandlung mit Natriumamalgam in der Wärme nur eine sehr geringfügige Spaltung, wobei wenig Dimethyl-

und Methylanilin entsteht; Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd ist ebenso beständig und spaltet nur eine kleine Menge Trimethylamin ab.

Da die Untersuchungen quartärer Ammoniumverbindungen nach der oben gekennzeichneten Richtung hin noch nicht abgeschlossen sind, sollen allgemeine Schlußfolgerungen über die Stabilität der Gruppierung C:C.C.N bzw. C:C.N auf später verschoben werden.

Experimentelles.

Die Einzelheiten über die Darstellung und Spaltung obiger Ammoniumverbindungen sind in der Dissertation von Hrn. M. Franke¹⁾ und in der Habilitationsschrift des Verfassers²⁾ beschrieben und werden demnächst im Archiv der Pharmazie veröffentlicht werden. Hier sei nur das Verfahren, das bei den Spaltungsversuchen befolgt wurde, sowie je eine praktische Anwendung der Spaltung zur bequemen Darstellung eines tertiären Amins — Dimethyl-benzylamin — und eines Kohlenwasserstoffs — Phenylpropylen — mitgeteilt.

Bei den Spaltungsversuchen wurde, nachdem am Beispiel des Trimethyl-styryl-ammoniumchlorids die günstigsten Bedingungen für den Eintritt der Spaltung ermittelt waren, wie folgt verfahren: Eine bestimmte Menge der betreffenden quartären Ammoniumverbindung wurde in Wasser, oder wenn nötig, in verdünntem Alkohol gelöst und nach und nach unter häufigem Schütteln mit dem Achtfachen der berechneten Menge 5-prozentigen Natriumamalgams versetzt. Gegen Ende, zuweilen auch während des ganzen Versuchs, wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Apparatur bestand aus einem schräg gestellten Fraktionierkolben, durch dessen Hals das Natriumamalgam eingeführt wurde. Das schräg in die Höhe gerichtete seitliche Rohr, über das ein kleiner Kühler geschoben war, stand mit zwei Kugel-U-Röhren in Verbindung, die zur Absorption flüchtiger Amine mit Salzsäure beschickt waren. Die Trennung der Spaltstücke von einander und vom Ausgangsmaterial ist so einfach, daß sie hier nicht näher beschrieben zu werden braucht.

Besonders glatt verlief die Spaltung des Dimethyl-dibenzyl- und des Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorids. Die erstere läßt sich zur Darstellung von Dimethylbenzylamin aus Benzylchlorid und Dimethylamin, die zweite zur Überführung von Zimtalkohol in Phenylpropylen verwerten.

¹⁾ Styrylaminverbindungen; Verhalten quartärer Styrylammoniumverbindungen gegen naszierenden Wasserstoff. Braunschweig 1909.

²⁾ Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoff-Stickstoffbindung. Braunschweig 1909.

Dimethyl-benzylamin aus Benzylchlorid mit Dimethylamin.

1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 1.2 Mol.-Gew. Dimethylamin (in 33-prozentiger absolut-alkoholischer Lösung) läßt man am Rückflußkühler ohne Wärmezufuhr auf einander einwirken. Das Gemisch erhitzt sich bis zum lebhaften Sieden. Nach dem Erkalten enthält es außer freiem Dimethylamin und wenig Dimethylaminchlorhydrat, freies Dimethyl-benzylamin und Dimethyl-dibenzylammoniumchlorid. Man destilliert die Lösung auf etwa die Hälfte ab, ergänzt mit Wasser ungefähr auf das ursprüngliche Volumen und fügt etwa fünfmal so viel 5-prozentiges Natriumamalgam in etwa 10 Anteilen hinzu, als Benzylchlorid angewandt worden war. Die wäßrige Lösung trübt sich und scheidet unter Erwärmung — bei schuellem Natriumamalgamzusatz unter Aufsieden — eine ölige Schicht nach oben ab, die aus Toluol und Dimethyl-benzylamin besteht. Man trennt Quecksilber und Natronlauge im Scheidetrichter ab, wäscht die obere Schicht mit wenig Wasser nach, trocknet mit Ätzkali und destilliert vom Filtrate das Toluol ab. Es hinterbleibt Dimethyl-benzylamin, das nach einmaliger Destillation völlig rein ist, Sdp₇₆₆ 177.8—178.2° (korr.); die Ausbeute beträgt etwa 80 % von dem Gewichte des angewandten Benzylchlorids.

Phenylpropylen aus Zimtalkohol.

Zimtalkohol wird zunächst in Styrylchlorid, $C_6H_5.CH:CH.CH_2Cl$, übergeführt. Man behandelt kristallisierten Zimtalkohol bei 0° solange mit Chlorwasserstoffgas, bis auf 100 g eine Gewichtszunahme von nahezu 37 g erreicht ist, trennt im Scheidetrichter die untere Schicht ab, die aus konzentrierter wäßriger Salzsäure besteht, wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung, die etwas Natriumcarbonat enthält, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, und trocknet mit Chlorcalcium. Aus dem so dargestellten Styrylchlorid erhält man mit Dimethylanilin Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorid, indem man die Komponenten in molekularem Verhältnisse mischt, einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einander in Berührung läßt und dann den geringen unverbundenen Anteil mit wasserfreiem Äther entfernt. Der zerfließliche krystallinische Rückstand ist reines Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorid.

Das Platindoppelsalz, $[N(CH_3)_2(C_6H_5)(C_9H_9)Cl]_2PtCl_4$, läßt sich nicht aus Wasser, aus alkoholischer Salzsäure nur unter teilweiser Zersetzung umkrystallisieren. Schmp. 177°.

0.1822 g Sbst.: 0.0404 g Pt.

$C_{34}H_{40}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 21.90. Gef. Pt 22.17.

Ein Golddoppelsalz ist nicht darstellbar, da Goldchlorid durch das quartäre Ammoniumchlorid reduziert wird. Dagegen ist das Cadmium-

doppelsalz leicht erhältlich und zur Charakterisierung geeignet. Es fällt auf Zusatz von wäßriger Cadmiumchloridlösung zur wäßrigen Lösung des Ammoniumchlorids als zähes Öl aus, das durch Umkrystallisieren aus Wasser in rosafarbene Nadeln verwandelt wird. Schmp. 141°.

I. 0.2318 g Sbst.: 0.0348 g Cd. — II. 0.2586 g Sbst.: 0.0400 g Cd (elektrolytisch).

$C_{34}H_{40}N_2Cl_4Cd$. Ber. Cd 15.38. Gef. Cd I. 15.01, II. 15.46.

Zur Darstellung von Phenylpropylen löst man z. B. 100 g des quartären Chlorids im Scheidetrichter in 300 g Wasser, setzt nach und nach 1000 g 5-prozentiges Natriumamalgam zu, schüttelt nach der Spaltung das Gemisch mit Äther, und die ätherische Lösung mit Salzsäure aus, durch die das Dimethylanilin entfernt wird. Die verbleibende ätherische Lösung des Phenylpropylens wird mit Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit; es hinterbleibt Phenylpropylen vom Sdp. 167—170° in fast theoretischer Ausbeute.

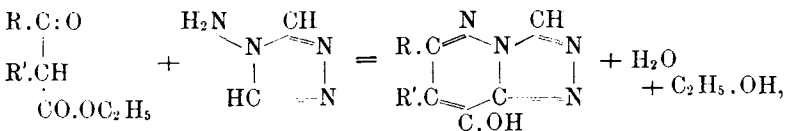
383. Carl Bülow: Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen: Heterohydroxylsäuren.

[Experimentell mitbearbeitet von Fritz Weber.]

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juli 1909.)

Das interessanteste Resultat der Arbeiten über die Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen ¹⁾ hat die Reaktion ergeben, welche sich abspielt, wenn man *N*-1-Amido-3.4-triazol (symm. Dihydropyridazin) auf 1.3-Ketocarbonsäureester und ihre methylen-substituierten Homologen einwirken läßt. Die Kupplung vollzieht sich in Endreaktion nach der allgemeinen Gleichung:



d. h. unter Abspaltung von Wasser und Alkohol.

Auch hier tritt, wie bei der Darstellung von 4.6-Dialkyl-2.3-triazolo-7.0-dihydropyridazinen, nicht nur die Aktivität der freien *N*-Amidogruppe, sondern auch diejenige des Heteroringwasserstoffatoms mit

¹⁾ Bülow, diese Berichte **42**, 2208 [1909].