

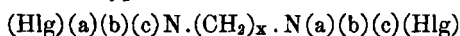
Mitteilungen.

241. E. Wedekind und F. Ney: Isomerie bei zweisäurigen quartären Ammoniumbasen der Coniin-Reihe. Über das asymmetrische Stickstoffatom. 46.¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 20. Mai 1913.)

Viele Versuche, die von der Theorie verlangten beiden isomeren Salze bei Verbindungen mit zwei unter sich gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen vom Typus



zu gewinnen, sind bis jetzt nur in einem Fall erfolgreich gewesen²⁾. Da bisher nur mit inaktivem Material gearbeitet wurde, lag der Gedanke nahe, die Versuche auf kohlenstoff-aktive Quartärsalze auszuweiten. Durch Untersuchungen von H. O. Jones³⁾, M. Scholtz⁴⁾, E. und O. Wedekind und F. Ney⁵⁾ ist bekannt, daß einsäurige asymmetrische Ammoniumbasen mit kohlenstoffaktiven Radikalen in den zu erwartenden beiden isomeren Modifikationen auftreten. Die von uns in diesem Fall benützte Methode — Addition von Jod-essigsäure-*d*-menthylester an asymmetrische Tertiärbasen⁶⁾ — ließ sich leider auf entsprechende Ditertiärbasen nicht übertragen, da Jodessigsäureester nach früheren Erfahrungen mit zweisäurigen Basen entweder gar nicht oder in anomaler Weise — meistens unter Abspaltung von Jodwasserstoff — reagieren⁶⁾. Da auch andere optisch-aktive Haloidverbindungen wegen mangelnder Additionsfähigkeit nicht in Betracht kamen, so waren wir auf optisch-aktive Ditertiärbasen angewiesen; unter diesen schienen zweisäurige Abkömmlinge des Coniins am leichtesten zugänglich zu sein. Im Einverständnis mit Hrn. Scholtz, dem Entdecker der Stereoisomerie bei Halogenalkylaten von einsäurigen tertiären Coniinen und Conhydrinen, haben wir daher zweisäurige Basen der *d*-Coniinreihe dargestellt und deren Verhalten gegen einige Halogenalkyle untersucht.

¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. B. 45, 1298 u. 2940 [1912].

²⁾ E. und O. Wedekind, B. 43, 2707 ff. [1910].

³⁾ Proc. Cambr. Philoph. Soc. 22, 466 [1904].

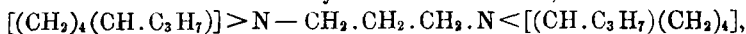
⁴⁾ B. 37, 3627 [1904]; 38, 595 u. 1289 [1905]; vergl. auch Scholtz und Wassermann, B. 40, 685 [1907].

⁵⁾ B. 41, 456 [1908]; 42, 2138 [1909]; 45, 1298 [1912].

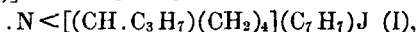
⁶⁾ Vergl. E. Wedekind, B. 36, 1163 u. 3797 [1903].

Dabei hat sich Folgendes ergeben:

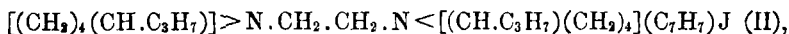
Trimethylen-bis-*d*-coniin,



welches ebenso, wie das entsprechende Äthylenderivat, in ziemlich guten Ausbeuten sich darstellen läßt, erwies sich für unsere Zwecke als ungeeignet, da es mit Jodmethyl, Allyljodid und Benzyl-bromid bezw. -jodid nur amorphe oder sehr schlecht krystallisierende Diquartärsalze liefert. Dagegen gibt das Äthylen-bis-coniin — unter bestimmten Versuchsbedingungen — mit zwei Molen Benzyljodid ein krystallisiertes Gemenge von Salzen, welches der Hauptsache nach aus zwei Diquartärsalzen,



besteht, einem schwer löslichen vom Zersetzungspunkt 214° (spez. Drehung $[\alpha]_{\text{D}} = +15.2^\circ$) und einem leicht löslichen vom Zersetzungspunkt 130° (spez. Drehung $[\alpha]_{\text{D}} = +40.42^\circ$). In ganz geringer Menge hatte sich außerdem ein Amin-ammoniumsalz,



gebildet, das bei der fraktionierten Krystallisation leicht entfernt werden konnte. Ein drittes diquartäres Salz, das eigentlich zu erwarten war, konnte nicht aufgefunden werden. Wenn es nun auch nicht ausgeschlossen ist, daß das dritte Isomere sich infolge zu geringer Löslichkeitsunterschiede unserer Beobachtung entzogen hat, so scheint es uns doch mit Rücksicht auf das seltene Auftreten von Stereoisomerie bei inaktiven diquartären asymmetrischen Ammoniumsalzen, sowie im Hinblick auf die früher beschriebenen Umlagerungen¹⁾ in der Reihe der *N*-Alkyl-tetrahydro-isochinolinium-essigsäure-*l*-menthyl-ester wahrscheinlich, daß das eine der drei zu erwartenden Salze so unbeständig ist, daß es ebensowenig zu fassen ist, wie das Isomere des niedrigsten Homologen der eben erwähnten Reihe.

Stellt man die drei isomeren Salze durch die folgenden Symbole:

I. (N+, C+) (N+, C+)

II. (N—, C+) (N—, C+)

III. (N+, C+) (N—, C+)

dar, so erscheint in Anlehnung an die in unserer früheren Arbeit angestellten Überlegungen das Salz I als das beständigste, welchem sich das Salz II direkt anschließt, da es gleich viel rechts- und linksdrehende asymmetrische Zentren enthält. In dem Salz III hingegen

¹⁾ E. Wedekind und F. Ney, B. 45, 1302 [1912].

überwiegen die rechtsdrehenden Zentren, wodurch die Tendenz zur Umlagerung in das Symbol I gegeben ist.

Die beiden von uns isolierten Salze würden dann den beiden ersten Symbolen entsprechen, und zwar das mit dem größeren Drehungsvermögen (α -Jodid) dem Symbol I und das mit dem kleineren Drehungsvermögen (β -Jodid) dem Symbol II. Lagert sich wirklich die labile Modifikation (Symbol III) schon während der Aufarbeitung des Salzgemisches in das α -Jodid (I) um, so ist zu erwarten, daß letzteres in größerer Menge vorgefunden wird als das β -Jodid, was auch bei unseren Versuchen tatsächlich der Fall war.

Ein direkter Beweis für das Vorhandensein von rechtsdrehendem Stickstoff in dem α -Salz (Symbol I) bzw. von linksdrehendem Stickstoff in dem β -Salz (Symbol II) durch Abstoßung des kohlenstoffaktiven Restes, wie bei den isomeren *N*-Alkyl-tetrahydro-isochinolinium-essigsäure-menthylestern, ließ sich natürlich bei diesen Coniin-abkömmlingen nicht erbringen¹⁾.

Äthylen-bis-*d*-coniin.

Ein Gemenge von 15.2 g *d*-Coniin (4 Mol.) und 5.6 g Äthylenbromid (1 Mol.) wurde ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt: es bildete sich eine farblose, von Öl durchtränkte Krystallmasse, welche nach dem Durchschütteln mit überschüssiger Alkalilauge in der üblichen Weise auf Ditertiärbase verarbeitet wurde. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging zuerst das aus dem bromwasserstoffsäuren Coniin zurückgewonnene Coniin über und darauf ein fast farbloses unter 19 mm Druck bei 200–203° siedendes Öl.

0.1065 g Sbst.: 0.3003 g CO₂ und 0.1286 g H₂O.

C₁₈H₃₆N₂. Ber. C 77.06, H 12.94.

Gef. » 76.90, » 13.51.

Das Drehungsvermögen wurde in methylalkoholischer Lösung bestimmt:

0.1825 g Sbst. in 10 ccm Methylalkohol (1-dm-Rohr): $\alpha = +1.48^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +81.09^\circ$ und $[M]_D = +227.29^\circ$.

Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

Das Äthylen-bis-*d*-coniin liefert mit zwei Molen Benzyl-bromid ein Gemisch von diquartären Salzen und von Amin-ammoniumsalzen, das

¹⁾ Aus Analogiegründen ist unsere Annahme aber sehr wahrscheinlich. Es sei auch daran erinnert, daß die labile Form des *N*-Äthyl-benzyl-coniinium-jodides ($[\alpha]_D = +21.2^\circ$) in die stabile Form ($[\alpha]_D = +31.2^\circ$) übergeführt werden kann (vergl. M. Scholtz, B. 38, 596 [1905]). Auch hier geht offenbar das Symbol N—...C+ unter dem Einfluß des rechtsdrehenden Kohlenstoffatoms in das Symbol N+...C+ über.

sich infolge der allzu geringen Löslichkeitsunterschiede nicht entwirren ließ. Viel günstigere Resultate ergab das Additionsprodukt mit Benzyljodid.

Äthylen-bis-*d*-benzyl-coniinium-jodide (Formel I).

Beim Mischen von 1 Mol. Äthylen-bis-coniin und 2 Mol. Benzyljodid tritt gelinde Erwärmung ein: nach einigen Stunden ist das Ganze zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Bei der Aufarbeitung zeigte sich, daß das Reaktionsprodukt der Hauptsache nach aus Amin-ammoniumsalz besteht. Erst als die Versuchsbedingungen in der Weise geändert wurden, daß warmes, flüssiges Benzyljodid im Überschuß in die ebenfalls gelinde erwärmte Ditertiärbase eingetragen wurde, gestaltete sich die Ausbeute an bis-quartären Ammoniumsalzen befriedigend.

Das möglichst fein zerriebene Rohprodukt wurde folgendermaßen verarbeitet: zunächst wurde durch gründliches Waschen mit Äther das überschüssige Benzyljodid entfernt, worauf das Salz mit einem warmen Gemisch von Aceton und Alkohol behandelt wurde; hierbei blieb ein farbloses Pulver zurück, das aus Methylalkohol in durchsichtigen, würfelförmlichen Krystallen vom Zersetzungspunkt 214° gewonnen werden konnte. Aus der Alkohol-Aceton-Lösung krystallisierte — in wesentlich größerer Menge — ein zweites Salz in farblosen Prismen vom Zersetzungspunkt 130° . Das auch hier in geringen Mengen gebildete Amin-ammoniumsalz blieb in den Mutterlaugen zurück, aus welchen es mit Äther ausgefällt wurde.

Jodid vom Zersetzungspunkt $130-131^{\circ}$ (α -Salz).

0.1153 g Sbst.: 0.2337 g CO_2 , 0.0747 g H_2O , 0.0419 g J.

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. C 53.60, H 7.03, J 35.45.

Gef. » 53.56, » 7.02, » 35.21.

Polarisation: 0.1008 g Sbst. (10 ccm Methylalkohol, 1-dm-Rohr):
 $\alpha = +0.407^{\circ}$, wonach $[\alpha]_{\text{D}} = +40.42^{\circ}$ und $[\text{M}]_{\text{D}} = +289.54^{\circ}$.

Jodid vom Zersetzungspunkt 214° (β -Salz).

0.1153 g Sbst.: 0.2265 g CO_2 , 0.0746 g H_2O , 0.0406 g J.

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. C 53.60, H 7.03, J 35.45.

Gef. » 53.58, » 7.24, » 35.21.

Polarisation: 0.1070 g Sbst. (25 ccm Methylalkohol, 2-dm-Rohr):
 $\alpha = +0.132^{\circ}$, wonach $[\alpha]_{\text{D}} = +15.42^{\circ}$ und $[\text{M}]_{\text{D}} = +110.46^{\circ}$.

Die Drehungen der methylalkoholischen Lösungen zeigten keine zeitlichen Veränderungen; auch Umlagerungen wurden nicht beobachtet.

Das oben erwähnte Amin-ammoniumsalz (Formel II) zersetzt sich bei 178° .

$\text{C}_{75}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{J}$. Ber. C 60.20, H 8.69.

Gef. » 60.18, » 8.55.

Trimethylen-bis-*d*-coniin.

49.4 g *d*-Coniin und 19.2 g Trimethylenbromid geben nach 3¹/₂-stündigem Erhitzen auf 100° einen Krystallbrei, der in bekannter Weise weiter verarbeitet wird. Das Trimethylen-bis-*d*-coniin siedet unter 17 mm Druck bei 200—201°.

0.0666 g Sbst.: 0.1886 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₉H₃₃N₂. Ber. C 77.55, H 12.92.

Gef. » 77.30, » 12.97.

Diese Ditertiärbase liefert weder mit Jodmethyl¹⁾ noch mit Benzylbromid bzw. -jodid krystallisierte Diquartär-Salze. Auch mit Allyljodid erhält man zunächst ein amorphes Produkt, welches aber nach längerem Stehen unter Äther teilweise krystallinisch wird; es ist jedoch sehr zersetzlich. Daß das erwartete Trimethylen-bis-allyl-*d*-coniiniumjodid vorlag, ergab sich aus der Analyse des zugehörigen Chloroplatinats.

0.2385 g Sbst.: 0.0595 g Pt.

C₂₅H₄₃N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 24.85. Gef. Pt 24.95.

Straßburg, im Mai 1913.

242. Eug. Bamberger: Zur Konstitution des Naphthalins.

(Eingegangen am 8. Mai 1913.)

Da die in der Überschrift bezeichnete Frage vor kurzem — namentlich durch Willstätter — von neuem aufgerollt ist und meine vor 24 Jahren darüber geäußerten Ansichten erörtert wurden, möchte ich darauf hinweisen, daß ich die letzteren im Laufe der Dezennien in einzelnen Punkten geändert bzw. modifiziert habe.

Ich hielt »die Symmetrie des Naphthalinmoleküls (auch auf Grund eigener Versuche²⁾) für bewiesen« und stellte diese vermeintliche Tatsache als eine der Bedingungen auf, denen eine Naphthalinformel unbedingt Rechnung tragen muß³⁾. Heute finde ich, daß ein *zwingender Beweis* für solche Behauptung nicht vorliegt. Zwar halte ich die Symmetrie auch jetzt noch für sehr wahrscheinlich, denn ich kenne

¹⁾ Auch der Umweg über das methylschwefelsaure Salz — Umsetzung mit Dimethylsulfat usw. — ergab keine besseren Resultate.

²⁾ A. 257, 42 [1889].

³⁾ l. c. S. 43. Ich habe mich übrigens schon an einer Stelle dieser Abhandlung (S. 43, Note 2) vorsichtig ausgedrückt, indem ich die Nicht-Symmetrie nur als »unwahrscheinlich« bezeichnete.