

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Verhalten einiger quartärer Ammonium- verbindungen gegen nascierenden Wasserstoff.

(IV. Mitteilung über Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung¹⁾).

Von Hermann Emde.

(Eingegangen den 9. VI. 1909.)

Wie in der ersten Mitteilung²⁾ auseinandergesetzt worden ist, wurden die nachstehenden Versuche ausgeführt, um Aufschluß über die Festigkeit der Kohlenstoffstickstoffbindung in der Gruppierung $C:C.C.N$ zu erhalten.

Den Anstoß dazu gab die Beobachtung³⁾, daß Trimethylstyryl-ammoniumchlorid, $C_6H_5.CH:CH.CH_2N(CH_3)_3Cl$, in nahezu neutraler wässriger Lösung unter dem Einflusse von Natriumamalgam nicht zu Phenylpropyl-trimethyl-ammoniumchlorid, $C_6H_5.CH_2CH_2.CH_2N(CH_3)_3Cl$, reduziert, sondern in Phenylpropylen, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, und Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, gespalten wird.

Bei der Wiederholung dieser Spaltung ergab sich, daß sie schneller verläuft, wenn man die Alkalität der Reaktionsflüssigkeit nicht, wie es früher durch Zusatz von Schwefelsäure und ständiges Durchleiten eines Kohlensäurestromes geschah, beseitigt⁴⁾; dagegen tritt sie überhaupt nicht ein, wenn die Lösung sauer ist, also z. B. der Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure erzeugt wird; Trimethylstyryl-ammoniumchlorid bleibt dann unverändert.

Demgemäß wurden die nachstehend beschriebenen Spaltungsversuche wie folgt durchgeführt:

Eine bestimmte Menge der betreffenden quartären Ammoniumverbindung wurde in etwa der zehnfachen Menge Wasser, oder, je nach der Löslichkeit, stärkeren oder schwächeren Alkohols gelöst

¹⁾ Frühere Mitteilungen vergl. Arch. d. Pharm. 1909, **247**, 314, 333, 351.

²⁾ Arch. d. Pharm. 1909, **247**, 314.

³⁾ Ebenda 1906, **244**, 289.

⁴⁾ Anm. Phenylpropan $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$, das sekundär aus Phenylpropylen entstehen könnte, konnte nicht nachgewiesen werden.

und zunächst bei gewöhnlicher, dann bei Wasserbadtemperatur mit dem Achtfachen der berechneten Menge 5%igen Natriumamalgams behandelt, das in kleinen Anteilen nach und nach hinzugefügt wurde. Trat dabei eine Spaltung ein, so sammelte sich meist das betreffende tertiäre Amin und der Kohlenwasserstoff als Öl auf der Oberfläche. Wenn keine Veränderung mehr zu bemerken war, wurde die Reaktionsflüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der die Spaltprodukte aufnahm.

Die wässrige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und bei gelinder Wärme eingedampft. Der völlig trockene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, und diese Lösung auf unverändertes Ausgangsmaterial geprüft.

Die ätherische Flüssigkeit wurde mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt; in dieses ging die betreffende tertiäre Base über, während im Äther der Kohlenwasserstoff verblieb.

Die Apparatur war meist sehr einfach. Waren keine flüchtigen Stoffe zu erwarten, so wurde die Spaltung im Scheidetrichter vorgenommen. Im anderen Falle wurde ein etwa 200 ccm fassender Fraktionierkolben verwandt, durch dessen Hals das Natriumamalgam eingeführt wurde. Das schräg in die Höhe gerichtete Abflußrohr trug einen kleinen Kühler und stand mit einem geeigneten Absorptionsapparat, z. B. einer mehrkugeligen U-Röhre, in Verbindung, die mit Salzsäure beschickt war. Die vorgelegte Salzsäure hielt die geringen Mengen Amine zurück, die trotz der Rückflußkühlung übergingen.

I. Styrylammoniumchloride.

(In Gemeinschaft mit M. Frank e.)

1. Triäthyl-styryl-ammoniumchlorid.

5,0 g des quartären Chlorides wurden in 50 g Wasser gelöst und nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur mit 80,0 g 5%igem Natriumamalgam versetzt, schließlich einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Unverändertes Ausgangsmaterial konnte in der wässrigen Lösung nicht mehr nachgewiesen werden; die vorgelegte Salzsäure enthielt Triäthylamin, das durch sein Platinsalz (Schmp. 219°) identifiziert wurde:

0,2786 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0879 g Pt.

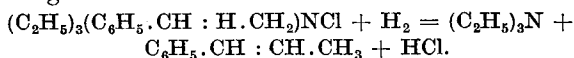
Gefunden: Berechnet für $[(C_2H_5)_3NHCl]_2PtCl_4$:

Pt 31,62 31,84%

Das Golddoppelsalz des Triäthylamins ist ölig.

Auf der wässrigen Reaktionsflüssigkeit hatte sich eine ölige Schicht von Phenylpropylen abgeschieden, das durch sein Dibromderivat (Schmp. 67°) charakterisiert wurde.

Die Spaltung des Triäthylstyryl-ammoniumchlorids verläuft also analog der des Trimethylstyrylammoniumchlorids im Sinne der Gleichung:



Ebenso verläuft die Spaltung des Tripropylstyryl-ammoniumchlorids:

2. Tripropylstyryl-ammoniumchlorid.

5,0 g der Ammoniumverbindung wurden in Wasser gelöst und zu dieser Lösung nach und nach 80,0 g 5%iges Natriumamalgalam zugefügt; die Reaktionsflüssigkeit wurde wie oben aufgearbeitet. Als tertiäre Base wurde in der salzsauren Ausschüttelung des Aethers Tripropylamin $(C_3H_7)_3N$ nachgewiesen.

Das Platindoppelsalz des Tripropylamins $[(C_3H_7)_3N \cdot HCl]_2PtCl_4$, wurde durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Form derber, rotbrauner Krystalle erhalten, die unscharf bei etwa 172° schmolzen.

0,2340 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0682 g Pt.

Gefunden: Berechnet für $[(C_3H_7)_3N \cdot HCl]_2PtCl_4$:

Pt 29,14

29,17%

Phenylpropylen wurde durch sein Dibromderivat charakterisiert.

3. Dimethylphenylstyryl-ammoniumchlorid.

10 g des Chlorides wurden in 50 ccm Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit 100 g 5%igem Natriumamalgalam behandelt. Die Spaltung in Dimethylanilin und Phenylpropylen erfolgte sehr glatt; Phenylpropylen wurde durch sein Dibromderivat (Schmp. 67°), Dimethylanilin durch sein Platindoppelsalz¹⁾, Schmp. 170°, nachgewiesen:

0,2000 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0594 g Pt.

Gefunden: Berechnet für $(C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$:

Pt 29,70

29,89%

Die Spaltung des Dimethylphenylstyrylammoniumchlorids läßt sich mit Vorteil zur Darstellung des Phenylpropylen aus Zimmtalkohol benutzen: Man verwandelt Zimmtalkohol in Styrylchlorid²⁾, erwärmt äquimolekulare Mengen Styrylchlorid und Dimethylanilin einige Zeit auf dem Wasserbade,

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1909, **247**, 77.

²⁾ Ebenda, S. 333.

kocht dann wiederholt mit Aether aus, der den ungebundenen Anteil der Komponenten entfernt, löst den Rückstand, der aus reinem Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorid besteht, in Wasser, behandelt die Lösung wie oben mit Natriumamalgam und schüttelt das Reaktionsgemisch mit Aether und diesen mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert; es hinterbleibt reines Phenylpropylen, das kaum noch durch Destillation gereinigt zu werden braucht.

Es sei hier erwähnt, daß der Siedepunkt des Phenylpropylens von H e l l und B a u e n¹⁾ zu 174—175° angegeben ist; wir fanden ihn jedoch in Uebereinstimmung mit K l a g e s²⁾ und K u n c e l l³⁾ stets niedriger, nämlich bei 167—170°.

4. Styrylpyridiniumchlorid.

Wird eine wässrige Lösung von Styrylpyridiniumchlorid mit Natriumamalgam versetzt, so scheidet sich auf der Oberfläche bald ein zähes gelbes Oel ab, das leicht von Aether aufgenommen wird.

Diese ätherische Lösung enthält jedoch weder Pyridin noch Phenylpropylen. Unter dem Einflusse des Lichtsauerstoffes färbt sie sich schnell intensiv rot und scheidet einen harzartigen Stoff aus. Vielfache Bemühungen, daraus eine einheitliche Substanz zu isolieren, schlugen fehl; auch Styrylpyridiniumchlorid ließ sich weder aus der wässrigen, noch aus der ätherischen Lösung zurückgewinnen.

Es ist unzweifelhaft, daß Styrylpyridiniumchlorid unter dem Einflusse von Natriumamalgam keine Spaltung erfährt, die derjenigen des Trimethyl-styryl-ammoniumchlorids usw. analog wäre. Die Veränderungen, die es bei der Behandlung mit Natriumamalgam erfährt, dürften durch Oxydation in Gegenwart von Natriumhydroxyd bedingt sein, da eine wässrige Lösung beim Behandeln mit Kali- oder Natronlauge sich ganz ähnlich verhält wie bei der Behandlung mit Natriumamalgam.

5. Styrylechinoliniumchlorid

verhält sich so wie Styrylpyridiniumchlorid: Auf Zusatz von Natriumamalgam schied sich auf der Oberfläche ein dunkelrotes Oel ab, das von Aether leicht aufgenommen wurde, jedoch in dieser Lösung sehr zur Zersetzung neigte. Wurde diese ätherische Lösung

¹⁾ Berl. Ber. 1903, 36, 206.

²⁾ Ebenda 621.

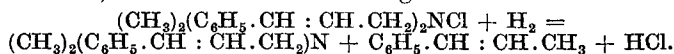
³⁾ Ebenda 772.

mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, so schieden sich zwischen beiden Flüssigkeitsschichten braunrote, harzige Massen ab, aus denen sich nichts Krystallisierbares isolieren ließ.

Phenylpropylen bildet sich bei der Behandlung von Styrylchinoliniumchlorid mit Natriumamalgam ebensowenig, wie bei der des Styrylpyridiniumchlorids.

6. Dimethyl-distyryl-ammoniumchlorid.

8,0 g Chlorid wurden in etwa 50 ccm Wasser gelöst und in dem eingangs beschriebenen Apparate mit 80 g 5%igem Natriumamalgam behandelt. Dabei spaltet es sich sehr leicht und quantitativ in Dimethyl-styryl-amin (Schmelzpunkt des Chlorhydrates 188°, Platingehalt des Platindoppelsalzes 26,30%, berechnet 26,62%) und Phenylpropylen (Sdp. 167—170°, Schmelzpunkt des Dibromderivates 67°) im Sinne der Gleichung:



7. Methyl-phenyl-distyryl-ammoniumchlorid.

5 g des Chlorids wurden in verdünntem Alkohol gelöst und nach und nach mit 80 g 5%igem Natriumamalgam versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde wie üblich aufgearbeitet; Phenylpropylen wurde durch sein Dibromderivat (Schmp. 67°) nachgewiesen; Methylphenylstyrylamin, das bei der Spaltung nach Analogie mit dem Dimethyldistyrylammoniumchlorid (s. o.) zu erwarten war, konnte nicht einwandfrei identifiziert werden, da es nicht gelang, die durch Aether der alkalischen Reaktionsflüssigkeit entzogene Base in ein gut krystallisierendes Derivat überzuführen. Einzig mit Platinchlorid lieferte die Lösung der Base in Salzsäure einen orangegelben Niederschlag, der sich jedoch nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren ließ und sich in feuchtem wie in trockenem Zustande bald verfärbte, also zersetzte; das Platinsalz schmolz unter Zersetzung bei 105°.

1. 0,1298 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0268 g Pt.
2. 0,2146 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0440 g Pt.
3. 0,3144 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0438 g Pt.

Gefunden:

1.	2.	3.
Pt 20,64	20,13	20,42%

Für ein normales Platindoppelsalz des Methyl-phenyl-styrylamins von der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4]$ berechnen sich 22,78% Pt. Wir müssen daher die Frage nach der Zusammensetzung obigen Platinsalzes offen lassen.

8. Aethyl-tristyryl-ammoniumchlorid.

10,0 g Chlorid wurden in Alkohol gelöst, mit etwas Wasser und allmählich mit 100 g 5%igem Natriumamalgam versetzt. Dabei schied sich bald ein hellgelbliches, in Wasser unlösliches Oel am Boden der alkoholischen Flüssigkeit ab, das nach beendigter Spaltung beim Schütteln mit viel Wasser und Aether in letzteren überging. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser schied sich zwischen Wasser und Aether von neuem ein hellgelbes Oel ab, das aus dem Chlorhydrat des bisher unbekannten Aethyl-distyrylamins bestand.

Aethyl-distyrylamin: $(C_2H_5)(C_6H_5.CH : CH.CH_2)_2N$.

Das ölige Chlorhydrat wurde in Alkohol gelöst und mit gesättigter Sodalösung versetzt. Es schied sich ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und abdestilliert; das freie Aethyl-distyrylamin ging bei 110° als schwach gelbliches Oel über, das einen eigenartigen, an Aethylamin erinnernden Geruch besaß.

Das Platindoppelsalz, $[(C_2H_5)(C_6H_5.CH : CH.CH_2)_2N, HCl]_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung des Aethyl-distyrylaminchlorhydrates als sehr schwer löslicher Niederschlag aus (Schmp. 99°).

0,3974 g Substanz lieferten 0,0804 g Pt.

Gefunden:

Berechnet für $C_{40}H_{48}N_2Cl_6Pt$:

Pt 20,23

20,22%

Phenylpropylen, das zweite Spaltstück des Aethyl-tristyryl-ammoniumchlorids, wurde, wie sonst, durch sein Dibromderivat nachgewiesen.

9. Tetrastyrylammoniumchlorid. (?)

10,5 g der vorläufig (vergl. S. 335) als Tetrastyrylammoniumchlorids aufgefaßten Substanz vom Schmp. 189° wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade entstand klare Lösung. Die Lösung wurde bei Wasserbadwärme im eingangs beschriebenen Kölbchen mit 100 g 4%igem Natriumamalgam behandelt, wobei 25 ccm $n/1$ -Salzsäure vorgelegt waren. Es schied sich bald ein schweres Oel ab, das sich über dem Natriumamalgam ablagerte, aber durch Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht wurde. Beim Erkalten erfüllte sich die Reaktionsflüssigkeit mit weißen Krystallnadeln, die abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen dann bei 92° und bestanden aus freiem Tristyrylamin:

1. 0,1505 g Substanz lieferten 0,4889 g CO_2 und 0,1008 g H_2O .
2. 0,2816 g Substanz lieferten 9,6 ccm N bei 18° und 771 mm.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$(\text{C}_9\text{H}_9)_3\text{N}$:
C 88,59	—	88,70%
H 7,49	—	7,45%
N —	4,05	3,85%

Die alkoholische Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches das Tristyrilamin abgeschieden hatte, wurde mit Wasser und Aether geschüttelt. Das Wasser nahm dabei keine stickstoffhaltigen organischen Substanzen, der Aether geringe Mengen Tristyrilamin auf, die durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser daraus in Form des Chlorhydrates (Schmp. 107°) entfernt wurden. Außerdem enthielt der Aether nur Phenylpropylen, das wie gewöhnlich durch sein Dibromderivat (Schmp. 67°) identifiziert wurde:

1. 0,1958 g Substanz lieferten 0,2620 g AgBr.
2. 0,1476 g Substanz lieferten 0,1980 g AgBr.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBrCHBrCH}_3$:
Br 56,94	57,09	57,53%

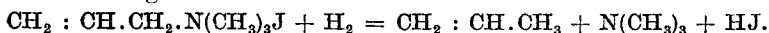
Die vorgelegten 25 ccm $\frac{n}{2}$ -Salzsäure wurden in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und zur Marke aufgefüllt. 50 ccm hinterließen beim Eindampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand; die anderen 50 ccm verbrauchten 12,5 ccm $\frac{n}{1}$ -Säure zur Neutralisation. Eine flüchtige Base hatte sich also bei der Spaltung der Substanz nicht gebildet¹⁾; unverändertes Ausgangsmaterial war nicht mehr vorhanden.

Als Spaltstücke sind somit lediglich Tristyrilamin und Phenylpropylen nachgewiesen; dies ist der Grund, das Chlorid vom Schmp. 189° trotz der abweichenden Analysenwerte vorläufig noch als Tetrastyrilammoniumchlorid aufzufassen, obwohl eine andere, kompliziertere Zusammensetzung nicht unwahrscheinlich ist (vergl. S. 335).

¹⁾ Wenn Herr F r a n k e (Dissertation Braunschweig 1909, S. 48) bei seinem Spaltungsversuch in der vorgelegten Salzsäure Ammoniumchlorid nachgewiesen hat, so dürfte er bei der Spaltung ein durch Chlorammon verunreinigtes Material verwandt haben. Obiger Spaltungsversuch ist mit sehr sorgfältig gereinigter Substanz ausgeführt. Herm. E m d e.

II. Trimethyl-allyl-ammoniumjodid.

Nach den oben geschilderten Spaltungen von Styrylammoniumverbindungen erschien es möglich, daß auch bei Allylammoniumverbindungen, die gleichfalls die Gruppierung $C : C.C.N$ enthalten, die Kohlenstoffstickstoffbindung gelockert ist, so daß z. B. Trimethylallyljodid durch Natriumamalgam spaltbar ist im Sinne der Gleichung:



Aus dem folgenden ergibt sich jedoch, daß diese Spaltung nicht eintritt.

1. Trimethyl-allyl-ammoniumjodid.

40 g Allyljodid wurden unter Eiskühlung nach und nach mit 45 g 33%iger absolutalkoholischer Trimethylaminlösung versetzt. Das Gemisch schied beim Stehen wenige Krystalle aus; nach Ueberschichten mit absolutem Aether wurden im Laufe einiger Wochen Trimethylallylammoniumjodid in guter Ausbeute erhalten. Es bildet hygroskopische, nur wenig gelb gefärbte Nadeln, die sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lassen.

0,1994 g Substanz lieferten 0,2066 g AgJ.

Gefunden:

J 56,00

Berechnet für $C_6H_{14}NJ$:

56,18%

Aus dem Jodid wurde durch Digestion mit feuchtem Chlorsilber das entsprechende, sehr hygroskopische Chlorid, und daraus das zugehörige Platin- und Golddoppelsalz hergestellt.

Das Platindoppelsalz, $[(CH_2 : CH.CH_2N(CH_3)_3NCl)_2PtCl_4]$, ist ziemlich leicht wasserlöslich und krystallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser in Form gekrümmter, leichter, orangefarbener Blättchen, bei sehr langsamer Krystallisation in gut ausgebildeten tiefroten Oktaedern, die bei 228—229° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen. Weiß¹⁾ und Partheil²⁾ geben als Schmp. 215° an.

0,2154 g Substanz lieferten 0,0688 g Pt.

Gefunden:

Pt 31,94

Berechnet für $C_{12}H_{28}N_2Cl_4Pt$:

32,05%

Das Golddoppelsalz, $CH_2 : CH.CH_2N(CH_3)_3Cl, AuCl_3$, ist mäßig wasserlöslich und krystallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser in sehr dünnen, schmalen, glänzenden Blättchen, die auf der Oberfläche keine Schraffierung aufweisen. Diese ebene Be-

¹⁾ Liebig's Annal. Chem. 1892, 268, 149.

²⁾ Ebenda 154.

schaffenheit der Oberfläche unterscheidet das Golddoppelsalz des Trimethyl-allyl-ammoniumchlorids scharf von dem des Trimethyl-propyl-ammoniumchlorids (s. später, Anmerkung). Der Schmelzpunkt liegt bei 211° ; We i ß¹⁾ fand 210° , während in Beilsteins Handbuch (I., 1442) irrtümlich 215° angegeben ist. Die rote Flüssigkeit, zu der das Golddoppelsalz bei 211° schmilzt, entwickelt bald lebhaft Gasblasen und bläht sich bei etwa 220° unter Schwärzung und Zersetzung auf. Die wässrige Lösung des Golddoppelsalzes scheidet beim Erwärmen oder Kochen leicht metallisches Gold ab, daher ergibt die Analyse leicht einen zu hohen Goldgehalt.

1. 0,2289 g Substanz lieferten beim Glühen 0,1039 g Au.	
2. 0,2272 g Substanz lieferten beim Glühen 0,1025 g Au.	
Gefunden:	
1.	2.
Au 45,39	45,11
Berechnet für $C_9H_{14}NCl_4Au$:	
44,91%	

2. Verhalten des Trimethyl-allyl-ammoniumjodids gegen Natriumamalgam.

Der Apparat, der bei dem Spaltungsversuche benutzt wurde, ist das bereits mehrfach erwähnte, schräggestellte Fraktionierkölbchen mit Kühler und vorgelegtem Kugelrohr, das jedoch mit Essigsäure anstatt mit Salzsäure beschickt war; außerdem waren zwei weitere U-Röhren vorgelegt, die eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff enthielten und das bei einer etwaigen Spaltung zu erwartende Propylen auffangen sollten.

11,3 g Jodid wurden in 50 ccm Wasser gelöst und nach und nach auf gelinde erwärmtem Wasserbade drei Tage lang mit 125 g 4%igem Natriumamalgam behandelt. Dabei trat von Anfang an eine lebhaft Wasserstoffentwicklung auf, während bei der Spaltung der Styrylammoniumverbindungen anfangs nur sehr wenige Glasbläschen entwickelt wurden. Es entstand Trimethylamin Geruch. Nach einiger Zeit bildeten sich über dem Quecksilber zwei Schichten; die kleinere untere bestand, wie sich später herausstellte, aus einer konzentrierten Lösung des quartären Jodids, die obere im wesentlichen aus Natronlauge. Auf Zusatz von Wasser vereinigten sich die beiden Schichten wieder, um sich jedoch bei zunehmender Konzentration des Natriumhydroxyds wieder zu trennen.

Die mit Essigsäure beschickte Vorlage lieferte lediglich etwa 1 g Trimethylaminacetat, das durch das Platindoppelsalz charakterisiert wurde.

0,2379 g Substanz hinterließen beim Glühen 0,0884 g Pt.	
Gefunden:	Berechnet für $(N(CH_3)_3, HCl)_2PtCl_4$:
Pt 36,88	36,91%

¹⁾ l. c.

Die beiden hintergeschalteten U-Röhren mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff hätten, falls sich das Trimethyl-allyl-ammonium-jodid im Sinne der Gleichung



gespalten hätte, 9,1 g Dibrompropan $\text{CH}_2\text{Br} . \text{CHBr} . \text{CH}_3$ (Sdp. 141,6°) enthalten müssen. Als jedoch, nachdem die Hauptmenge freien Broms durch Stehenlassen an warmem Orte beseitigt war, der Inhalt beider Vorlagen destilliert wurde, ging alles bereits bei etwa 76°, dem Siedepunkte des Tetrachlorkohlenstoffes, über, es hatte sich also kein Dibrompropan gebildet.

Ueber dem verflüssigten Quecksilber hatten sich bei Beendigung des Versuches zwei wässrige Schichten gebildet, die im Scheidetrichter voneinander getrennt wurden. Beide rochen penetrant nach Trimethylamin. Die bei weitem beträchtlichere obere Schicht reagierte sehr stark alkalisch, enthielt kein Jod und lieferte nach der Neutralisation mit Salzsäure außer Chlornatrium nur wenig Trimethylaminchlorhydrat, enthielt jedoch weder unverändertes Ausgangsmaterial, noch sonst eine organische Stickstoffverbindung. Dagegen war die untere Schicht nur schwach alkalisch und stark jodhaltig.

Zur Charakterisierung der in ihr enthaltenen Verbindungen wurde sie durch Digestion mit feuchtem Chlorsilber vom Jod befreit. Ein Teil der filtrierten Lösung lieferte nach dem Versetzen mit Platinchloridlösung zwei Platindoppelsalze: Das sehr leicht lösliche des Trimethylamins mit 36,82% Pt, Zersetzungspunkt 235°, und ein schwerer lösliches, das sich bei etwa 225° unter lebhaftem Aufblähen schwärzte und zersetzte.

0,2001 g Substanz lieferten 0,0636 g Pt = 31,79%.

Da dieses Platindoppelsalz zwar sowohl im Zersetzungspunkte, wie im Platingehalte leidlich mit dem des unveränderten Trimethyl-allyl-ammoniums (s. o.) übereinstimmte, jedoch die Möglichkeit vorlag, daß sich aus dem Trimethyl-allyl-ammonium Trimethyl-propyl-ammonium gebildet hätte, wurde ein weiterer Teil der wässrigen, mit Chlorsilber umgesetzten Lösung zur Darstellung des Golddoppelsalzes benutzt. Beide Doppelsalze wurden dann mit den eigens hergestellten des Trimethyl-propyl-ammoniums*) verglichen.

*) Anm. Trimethyl-propyl-ammoniumjodid $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{NJ}$. Bringt man 20 g Propyljodid bei 0° mit 25 g 33% iger absolutalkoholischer Trimethylaminlösung zusammen, so scheiden sich bald feine weiße seidenglänzende Nadeln ab; nach

Wie aus den Angaben der Anmerkung ersichtlich, ist das obige Platinsalz zweifellos nicht das des Trimethyl-propyl-ammoniumchlorids, sondern das des Trimethyl-allyl-ammoniumchlorids.

An Goldsalzen konnten außer dem des Trimethylamins gleichfalls nur das des Trimethyl-allyl-ammoniumchlorids vom Schmp. 211° isoliert werden.

1. 0,1791 g Substanz lieferten 0,0816 g Au.

2. 0,1107 g Substanz lieferten 0,0499 g Au.

Gefunden:		Berechnet für die	
1.	2.	Allylverbindung:	Propylverbindung:
Au 45,56	45,08	44,91	44,70%

Ein Gemisch dieses Golddoppelsalzes mit dem der Allylverbindung zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

Die wässrige Flüssigkeit, aus der das Platin- und Golddoppelsalz hergestellt war, reduzierte sodahaltige Permanganatlösung in der Kälte sehr stark.

Nach diesen Ergebnissen erfährt Trimethyl-allyl-ammoniumjodid durch Natriumamalgam weder eine dem Trimethyl-styryl-ammoniumchlorid analoge Spaltung, noch wird es zu Trimethyl-

24 Stunden ist das gesamte Gemisch zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Zusatz von absolutem Aether kann man das quartäre Jodid vollständig abscheiden und erhält es nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig absolutem Alkohol analysenrein. Es ist nur wenig hygroskopisch und schmilzt bei 189° zu einer wasserklaren Flüssigkeit.

0,3625 g Substanz lieferten 0,3729 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{16}NJ$:
J 55,60	55,42%

Das Platindoppelsalz ist mäßig schwer wasserlöslich und krystallisiert aus heißem salzsäurehaltigem Wasser in dunkelroten kompakten, viereckigen Täfelchen, die sich erst über 280° schwärzen und zersetzen.

Das Golddoppelsalz ist ziemlich wasserlöslich und krystallisiert aus heißem Wasser in flachen scharfkantigen Blättchen von wedelartiger Struktur mit schraffierter Oberfläche. Es sintert bei 220° und schmilzt bei 221° (nicht, wie Weiß¹⁾ angiebt, bei 215°) zu einer feurigroten Flüssigkeit, die bei gesteigerter Temperatur zunächst nur ganz vereinzelt und erst bei 255—260° lebhaft Gasblasen entwickelt.

0,2243 g lieferten 0,1003 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{16}NCl_4Au$:
Au 44,72	44,70%

¹⁾ Liebigs Annal. Chem. 1892, 268, 145.

propyl-ammoniumjodid reduziert. Ein Teil allerdings wird unter Abscheidung von Trimethylamin zersetzt, doch dürfte das lediglich eine Wirkung der warmen Natronlauge und nicht des nascierenden Wasserstoffes sein.

Die so bewiesene Beständigkeit der N.C-Bindung ist im Vergleich zu den Styrylammoniumverbindungen bemerkenswert; die Beständigkeit der C : C-Bindung gegen Wasserstoff aus alkalischer Lösung steht mit der gegen Wasserstoff aus saurer Lösung im Einklange, die Weiß¹⁾ festgestellt hat.

III. Benzylammoniumverbindungen.

1. Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid.

5 g reines krystallisiertes Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid wurden im Kölbchen in 50 ccm Wasser gelöst, und im Verlaufe von 48 Stunden nach und nach mit 30 g 5%igem Natriumamalgam versetzt. Dabei wurde keine Wärme zugeführt; erst in den letzten beiden Stunden wurde die Temperatur durch Eintauchen in Wasser auf etwa 50° gehalten.

Im Anfange verflüssigte sich das Natriumamalgam, ohne daß sich mehr als vereinzelte Wasserstoffbläschen entwickelten. Nach 3—4 Stunden wurde die Entwicklung lebhafter, bald aber wieder träge. Neu hinzugefügtes Natriumamalgam bewirkte von da an nur kurze Zeit lebhaftere Wasserstoffentwicklung, so daß, als der Versuch nach 48 Stunden unterbrochen wurde, sich die Hauptmenge des Natriumamalgams nur oberflächlich verflüssigt hatte. Nach dem Abgießen des Reaktionsgemisches entwickelte es, mit destilliertem Wasser übergossen, sehr lebhaft Wasserstoff, wie auch vor Benutzung zu dem Versuche festgestellt war.

Die vorgelegte Salzsäure hinterließ nur einige Decigramme eines sehr hygroskopischen Chlorids, das durch Ueberführung in das Platinsalz als das des Trimethylamins gekennzeichnet wurde:

0,1539 g Substanz lieferten 0,0566 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH_3)_3, HCl]_2PtCl_4$:
Pt 36,77	36,91%

Die vom Natriumamalgam abgegossene Reaktionsflüssigkeit roch stark nach Trimethylamin; auf der Oberfläche hatte sich während des Versuches allmählich eine Schicht eines wasserhellen, leicht beweglichen Oeles abgeschieden. Aether nahm dieses Oel auf; die Verarbeitung der ätherischen Ausschüttelungen (Ae) ist weiter unten beschrieben.

¹⁾ Liebig's Annal. Chem. 1892, 268, 144

Die alkalische wässrige Flüssigkeit wurde, nach dem Ausschütteln mit Aether, mit Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasser zur Trockne gebracht. Der beträchtliche krystallinische Rückstand, der Hauptmenge nach Chlornatrium, wurde mit absolutem Alkohol erschöpft; die vereinigten alkoholischen Auszüge hinterließen nahezu 2 g Rückstand. Seine wässrige Lösung lieferte zwei verschiedene Platindoppelsalze, nämlich das des unveränderten Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorids (in reichlicher Menge):

0,3004 g Substanz lieferten 0,0817 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$:
Pt 27,20	27,53%

und das des Trimethylamins:

0,1763 g Substanz lieferten 0,0643 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{20}N_2Cl_6Pt$:
Pt 36,47	36,91%

Die ätherischen Auszüge (Ae) der alkalischen, vom Quecksilber abgegossenen Reaktionsflüssigkeit wurden wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, um etwa vorhandene basische Bestandteile abzutrennen. Solche waren jedoch nur in Spuren vorhanden, da das salzsäurehaltige Wasser beim Verdampfen kaum einen Rückstand hinterließ.

Die ätherischen Auszüge wurden darauf über Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbade abdestilliert, es hinterblieben nicht ganz 2 g einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Sie stimmte im Geruch und Siedepunkt (110°) mit Toluol überein, und wurde auf folgende Weise als Toluol gekennzeichnet: Tröpfelt man nach Beilstein und Kuhlberg¹⁾ Toluol in rauchende Salpetersäure ohne zu kühlen, fügt hierauf unter Kühlung ein gleiches Volum konzentrierte Schwefelsäure hinzu, kocht etwa eine halbe Stunde lang und gießt das Ganze auf Eis, so fällt 2,4-Dinitrotoluol aus, das aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden kann. Nach Deville²⁾ schmilzt das 2,4-Dinitrotoluol bei $70,5^\circ$.

Auf obige Weise wurde sowohl Toluol (Kahlbaum), wie auch das Toluol, das bei der Spaltung des Trimethylbenzylammoniumchlorids erhalten worden war, nitriert. Im ersteren Falle lag der Schmelzpunkt des Nitrokörpers bei $70,5$, im letzteren bei 80° ; erst bei weiteren Nitrierungen wurde von Herrn Schellbach auch aus dem Toluol, das aus Trimethyl-benzyl-ammonium-

¹⁾ Liebig's Annal. 1870, 150, 13.

²⁾ Berzelins Jahresber. 22, 361.

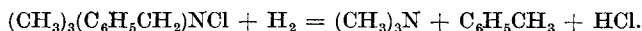
chlorid abgespalten worden war, ein Nitroderivat vom Schmp. 70,5° erhalten.

0,2106 g Substanz lieferten 29 ccm N bei 24,0° und 754 mm.

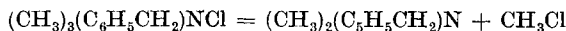
0,1579 g Substanz lieferten 21,3 ccm N bei 24,0° und 754 mm.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_7H_6O_4N_2$:
N 15,70	15,38	15,34%

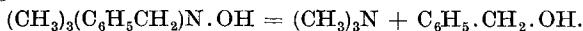
Somit spaltet sich Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid mit Natriumamalgam im Sinne der Gleichung:



Es sei erwähnt, daß sich Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid nach Collie und Schryver¹⁾ beim Erhitzen über 300° vorwiegend nach der Gleichung:



spaltet, dagegen das entsprechende Hydroxyd im Sinne der Gleichung:



Dieser Spaltung der freien Base durch Hitze ist die oben beschriebene des Chlorids durch Natriumamalgam analog.

2. Dimethyl-dibenzyl-ammoniumchlorid.

15 g reines krystallisiertes Dimethyl-dibenzyl-ammoniumchlorid wurden in 50 ccm Wasser gelöst und der Einwirkung 5%igen Natriumamalgams zunächst bei Zimmertemperatur unterworfen. Das Natriumamalgam wurde allmählich in kleinen Anteilen eingetragen; es verflüssigte sich in den ersten Stunden schnell, wobei nur ganz geringe Wasserstoffentwicklung bemerkbar war; die Lösung trübte sich dabei milchig und schied nach oben allmählich eine beträchtliche, etwas gelb gefärbte Oelschicht ab, die nach Benzylamin roch. Nach Verlauf eines Tages klärte sich die wässrige Flüssigkeit; frisch zugesetztes Natriumamalgam entwickelte von diesem Punkte an lebhaft Wasserstoffbläschen und die Oelschicht nahm nicht mehr zu, selbst als das Gemisch am folgenden Tage mehrere Stunden auf Wasserbadtemperatur gehalten und mit neuem Natriumamalgam behandelt wurde. Im ganzen wurden 50 g 5%iges Natriumamalgam verbraucht.

Die Reaktionsprodukte wurden wie früher isoliert.

Die im Kugelrohr vorgelegte Salzsäure hinterließ nach dem Abdampfen nur einen Anflug eines hygroskopischen Chlorides, das

¹⁾ Soc. 1890, 57, 778 (The action of heat on the chlorides an hydroxides of mixed quaternary ammonium-compounds; S. 767 u. ff.)

mit Platin- und Goldchlorid Fällungen gab; die Menge reichte jedoch nicht einmal hin, die Schmelzpunkte der betreffenden Doppelsalze zu ermitteln. Nach dem weiter unten entwickelten Ergebnisse der Spaltung dürfte es sich um Spuren Benzyl-dimethylamin gehandelt haben, die im Laufe der Spaltung und vermutlich besonders während der Periode der Erwärmung in die Vorlage übergeführt worden waren.

Der wässerigen, vom Quecksilber abgegossenen und mit Aether (Ae) ausgeschüttelten Flüssigkeit konnten nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und dem Eindampfen zur Trockne mit absolutem Alkohol nur etwa 0,1 g unverändertes Ausgangsmaterial entzogen werden. Es wurde als Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid durch die Ueberführung in das Golddoppelsalz identifiziert.

Der Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes lag bei 166°.

0,0776 g Substanz lieferten 0,0269 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{20}NCl_4Au$:
Au 34,66	34,89%

Sonstige organische basische Bestandteile enthielt die wässrige Flüssigkeit nicht.

Die Aetherauszüge (Ae) wurden mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei Wärme entwickelt wurde, darauf wiederholt mit Wasser.

Die vereinigten salzsauer-wässrigen Lösungen hinterließen beim Eindampfen etwas über 9 g eines hygroskopischen Chlorids. Ein Teil davon wurde in Platin- bzw. Golddoppelsalze übergeführt; dabei wurden lediglich die Doppelsalze des Benzyl-dimethylamins erhalten:

Das Golddoppelsalz schmolz bei 143°; 0,3347 g Substanz lieferten 0,1387 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{14}NCl_4Au$:
Au 41,44	41,51%

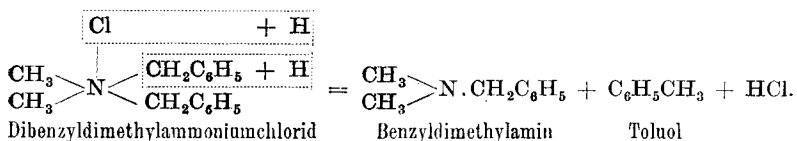
Das Platindoppelsalz schmolz bei 192°; 0,2376 g Substanz lieferten 0,0675 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$:
Pt 28,41	28,66%

Die aus der Hauptmenge des Chlorids in der üblichen Weise in Freiheit gesetzte Base siedet unter gewöhnlichem Drucke bei 178°, dem Siedepunkte des Benzyl-dimethylamins.

Die ätherische Lösung, der durch Salzsäure, wie soeben bewiesen, Benzyl-dimethyl-amin entzogen worden war, hinterließ nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Abdestillieren des Aethers etwas über 3 g reines Toluol vom Sdp. 110°. Auch der abdestillierte Aether enthielt etwas Toluol, das beim freiwilligen Verdunsten des Aethers im Kölbchen hinterblieb.

Nach diesen Ergebnissen verläuft die Spaltung von Dimethyldibenzyl-ammoniumchlorid in Dibenzyl-methyl-amin und Toluol unter dem Einflusse von Natriumamalgam und Wasser so gut wie quantitativ und läßt sich wie folgt veranschaulichen:



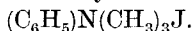
Diese Spaltung läßt sich nun, wie schon S. 362 angedeutet, verwenden, um die Reaktion zwischen Benzylchlorid und Dimethylamin zur Darstellung reinen Toluols und reinen Benzyl-dimethyl-amins nutzbar zu machen.

Unter den auf S. 361 angegebenen Bedingungen bildet sich aus Benzylchlorid und Dimethylamin in absolutalkoholischer Lösung wenig Dimethylaminchlorhydrat, wenig freies Benzyl-dimethylamin und der Hauptsache nach Benzyl-dimethyl-aminchlorhydrat und Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid zu ungefähr gleichen Teilen. Befreit man diese alkoholische Lösung durch Destillation oder Eindunsten vom Alkohol und dadurch auch vom überschüssig angewandten Dimethylamin, so braucht man den Rückstand nur in wässriger Lösung mit Natriumamalgam zu behandeln; es scheidet sich dann auf der Oberfläche ein Gemisch aus Toluol und Benzyl-dimethylamin aus, da das Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid dabei quantitativ in Toluol und Benzyl-dimethylamin übergeführt, außerdem natürlich aus dem von vornherein vorhandenen Benzyl-dimethylaminchlorhydrat das Benzyl-dimethyl-amin in Freiheit gesetzt wird. Die Trennung von Toluol und Benzyl-dimethyl-amin bietet, wie oben auseinandergesetzt, keine Schwierigkeiten.

Aus den beim Studium der Reaktion zwischen Benzylchlorid und Dimethylamin einerseits, und der Spaltung des Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorids andererseits gewonnenen Zahlen läßt sich ableiten, daß Benzylchlorid auf dem angedeuteten Wege zu etwa $\frac{1}{3}$ in Toluol und zu etwa $\frac{2}{3}$ in Benzyl-dimethylamin übergeführt wird.

IV. Phenylammoniumverbindungen.

1. Phenyltrimethylammoniumjodid.



Nach L a u t h¹⁾ verbindet sich Dimethylanilin mit Jodmethyl lebhaft zu Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid.

20 g Dimethylanilin, 20 g Methylalkohol und 24 g Jodmethyl wurden in einem Erlenmeyer-Kölbehen am Rückflußkühler ohne Wärmezufuhr sich selbst überlassen. Ganz allmählich trat Erwärmung und Gelbfärbung ein, so daß das Gemisch schließlich in gelindes Sieden geriet; nach etwa einer halben Stunde erstarrte es unter lebhaftem Aufsieden zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus starkem Alkohol in prächtigen großen Schuppen gewonnen, schmilzt das Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid entgegen den Angaben von K. A u w e r s und E. R e i c h e l²⁾ nicht bei 202°, sondern beginnt, wie auch E. W e d e k i n d³⁾ beobachtete, bei etwa 220° zu sintern, um sich bei etwa 230° vollständig zu verflüchtigen.

1. 0,4702 g Substanz entsprachen 17,91 ccm $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$.

2. 0,4823 g Substanz entsprachen 18,30 ccm $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NJ}$:
J 48,37	48,18	47,90%

Das G o l d d o p p e l s a l z, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{NCl}, \text{AuCl}_3$, ist bisher noch nicht beschrieben worden; es besitzt hervorragende Krystallisationsfähigkeit und ist daher gut zur Charakterisierung des Phenyl-trimethyl-ammoniums geeignet. In siedendem Wasser ist es mäßig löslich und scheidet sich beim Abkühlen in breiten, faserigen Blättern von ansehnlicher Größe aus. Es schmilzt bei 153° nach vorherigem Sintern und zersetzt sich beträchtlich oberhalb 200°.

0,2653 g Substanz lieferten 0,1101 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NCl}_4\text{Au}$:
Au 41,50	41,51%

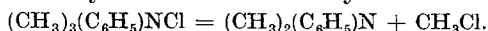
Phenyl-trimethyl-ammonium n i t r a t ist im Gegensatze zum Jodid stark hygroskopisch; es bildet weiße Krystallschuppen und läßt sich, wie üblich durch Umsetzung des Jodids mit der berechneten Menge Silbernitrat, leicht darstellen.

¹⁾ Beilstein II., 331.

²⁾ Liebig's Annal. 1904, **334**, 306.

³⁾ Berl. Ber. 1902, **35**, 771.

Phenyl-trimethyl-ammoniumchlorid spaltet sich nach Collie und Schryver¹⁾, wenn man es über 300° erhitzt, quantitativ in Methylchlorid und Dimethylanilin:



Um zu konstatieren, ob eine Spaltung des Jodids mit Natriumamalgam eintritt, wurde das Jodid in dem mehrfach beschriebenen Apparate bei Wasserbadtemperatur (etwas über 90°) 48 Stunden lang mit Natriumamalgam behandelt. Dabei wurden 10 g reines krystallisiertes quartäres Jodid angewandt und im ganzen 50 g 5% iges Natriumamalgam verbraucht.

Das Natriumamalgam entwickelte von Anfang an und während des ganzen Versuches lebhaft Wasserstoff; auf der Oberfläche sonderten sich ganz allmählich einige flache Tröpfchen Oel ab, die sich jedoch nicht einmal zu einer zusammenhängenden Schicht zusammenschließen konnten. Geruch nach Trimethylamin, wie bei dem Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid, trat bei dem Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid nicht auf, dagegen wohl ein Geruch nach Dimethylanilin.

Die Reaktionsflüssigkeiten wurden nach 48 stündiger Versuchsdauer in ganz ähnlicher Weise aufgearbeitet wie bei dem Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid und dem Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

Die vorgelegte Salzsäure hinterließ beim Eindampfen etwa 0,1 g eines hygroskopischen Chlorides, dessen wässrige Lösung mit Gold- und Platinchlorid Fällungen lieferte. Beide Doppelsalze ließen sich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren; das Golddoppelsalz schmolz bei 240°, das Platindoppelsalz zer setzte sich bei etwa 220° unter Schwärzung. Da die Mengen zur Bestimmung des Gold- bzw. Platingehaltes nicht hinreichten, habe ich die Natur des Chlorides und damit des bei dem Versuche in die Salzsäure übergegangenen flüchtigen Amines nicht feststellen können.

Die wässrig-alkalische, vom Quecksilber abgeessene Reaktionsflüssigkeit gab an Aether die wenigen Oeltröpfchen ab, die sich während des Reduktionsversuches auf ihr gebildet hatten. Sie enthielt an organischen basischen Bestandteilen dann nur noch unverändertes Ausgangsmaterial, und zwar nahezu die Gesamtmenge des angewandten Phenyl-trimethyl-ammoniumjodids. Das ließ sich wie folgt nachweisen: Ein Teil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und darauf solange

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1890, 57, 776.

mit frisch gefälltem feuchten Chlorsilber digeriert, bis sich mittels Goldchlorid keine Jodionen mehr darin nachweisen ließen. Die vom Halogensilber abgesogene Lösung lieferte mit Goldchloridlösung nur das Golddoppelsalz des Ausgangsmaterials, und zwar in sehr reichlicher Menge; sonstige Doppelsalze wurden nicht aufgefunden. Das Doppelsalz schmolz bei 153° .

0,2347 g Substanz lieferten 0,0972 g Au.

Gefunden:

Berechnet für $C_9H_{14}NCl_4Au$:

Au 41,41

41,51%

Um nun weiter die geringe Menge ölige Substanz zu charakterisieren, die der alkalischen Reaktionsflüssigkeit mittels Aether entzogen worden war, wurde der Aether zunächst mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann wiederholt mit Wasser gewaschen und hierauf über Chlorcalcium getrocknet. Die Gesamtmenge des trockenen Aethers ging bei 35° , dem Siedepunkt des Aethers, über und hinterließ nur einen schwachen, öligen Beschlag von eigenartig aromatischem Geruch als Rückstand; es gelang also nicht, einen Kohlenwasserstoff, im besonderen Benzol, darin nachzuweisen.

Die verdünnte Salzsäure hatte aus dem Aether etwa 0,4 g eines sehr hygroskopischen Chlorides aufgenommen, das etwas gelb gefärbt war und sich in Wasser mit lebhaft blauer Farbe löste, die in starker Verdünnung verschwand. Es bestand im wesentlichen aus Dimethylanilinchlorhydrat und Methylanilinchlorhydrat: Mit Goldchlorid lieferte die wässrige Lösung eine Fällung. Wie die entsprechende, aus Dimethylanilin zum Vergleiche hergestellte Fällung war sie ölig, rot gefärbt und, besonders beim Erwärmen mit Wasser, leicht zersetzlich. Durch Versetzen der Lösung mit Platinchlorid konnte der Nachweis von Methylanilin erbracht und das Vorhandensein von Dimethylanilin wahrscheinlich gemacht werden¹⁾. Als nämlich diese Fällung, von der eine kleine Probe sich nach dem Trocknen bei 173° unter lebhaftem Aufblähen zersetzte, zum Umkrystallisieren mit Wasser erwärmt wurde, färbte sich das Gemisch tintenartig und schied violette Häute, außerdem aber orangefarbene Krystalle ab. Diese orangefarbenen Krystalle wurden aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert. Sie stimmten in Aussehen, Schmelzpunkt und Platingehalt mit Methylanilinplatinchlorid überein:

0,2089 g Substanz lieferten 0,652 g Pt.

Gefunden:

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2Cl_6Pt$:

Pt 31,21

31,24%

¹⁾ Vergl. Arch. Pharm. 1909, 247, 77: Notiz über den Nachweis von Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander.

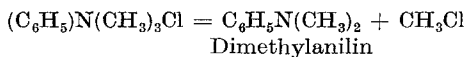
Der Zersetzungspunkt der ursprünglichen Fällung mit Platinchlorid und ihr Verhalten beim Erwärmen mit Wasser dürfte beweisen, daß außer dem soeben nachgewiesenen Methylanilin auch Dimethylanilin darin vorhanden war, wenn auch ein direkter Nachweis durch Analyse nicht mehr erbracht werden konnte.

Das Resultat des Spaltungsversuches, der am Phenyltrimethylammoniumjodid durchgeführt wurde, ist nach den obigen Ergebnissen folgendes:

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam, unter denselben Bedingungen wie S t y r y l- und B e n z y l- ammoniumchloride, wird P h e n y l- trimethyl-ammoniumjodid im Gegensatze zu den erstgenannten Verbindungen im wesentlichen nicht verändert, obwohl die einzige abweichende Bedingung, unter der der Versuch stattfand, die erhöhte Temperatur nämlich, Spaltung hätte begünstigen müssen. Auch der Umstand, daß in diesem Falle nicht das Chlorid, sondern das Jodid zur Anwendung kam, mußte eine eventuelle Spaltung erleichtern, da nach E. Wedekind die J o d i d e quartärer Ammoniumverbindungen stärker thermisch dissoziiert sind als die C h l o r i d e.

Der Beweis der größeren Festigkeit der N.C-Bindung im Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid, um dessetwillen das Verhalten dieses Stoffes gegen Natriumamalgam untersucht wurde, ist damit erbracht.

Eine geringfügige Abspaltung von Dimethylanilin, wie sie bei dem Versuche beobachtet wurde, läßt sich im Hinblick auf die von C o l l i e und S c h r y v e r bei 300° beobachtete Zersetzung:



unschwer durch die lange dauernde Einwirkung der Wasserbadtemperatur erklären und hat nichts überraschendes.

Nun wurde aber bei dem Versuche auch das Auftreten von M e t h y l a n i l i n unzweifelhaft konstatiert, wenn auch, wie das des Dimethylanilins, nur in sehr geringem Maße. Diese Bildung von Methylanilin aus Phenyltrimethylammoniumjodid, oder auch vielleicht sekundär aus Dimethylanilin, ist so merkwürdig*), daß es erforderlich erschien, den Beweis zu erbringen, daß das zur Spaltung

*) Anm.: Ein Gegenstück dazu bildet die Beobachtung von W. S t ä d e l (Berl. Ber. 1896, 19, 1947), daß sich bromwasserstoffsäures Dimethylanilin bei 150° in Methylanilin und Phenyl-trimethylammoniumbromid umsetzt.

verwandte Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid nicht etwa von vornherein, vielleicht infolge eines Gehaltes des zu seiner Herstellung verwandten Dimethylanilins an Methylanilin, mit Methylanilin-jodid verunreinigt war.

2. Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd.

Um diesen Beweis zu führen, wurden 20 g Phenyltrimethyl-ammoniumjodid, die aus derselben Darstellung stammte, welche auch das Material zu dem im vorigen Abschnitte beschriebenen Spaltungsversuche mit Natriumamalgam geliefert hatte, mit feuchtem Silberoxyd in der üblichen Weise in Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd übergeführt. Die Digestion mit Silberoxyd wurde im Scheidetrichter vorgenommen. Als alles Jod aus der Lösung gefällt war, wurde das gesamte Gemisch, ohne vorher filtriert worden zu sein, wiederholt sorgfältig mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether mußten alle etwa vorhandenen Basen außer der quartären übergehen; durch Schütteln mit Salzsäure mußten sie sich dem Aether wieder entziehen lassen. Die salz-sauer-wässrige Lösung liefert jedoch weder mit Gold- oder Platinchlorid Niederschläge, noch hinterließ sie bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade einen Rückstand.

Damit ist bewiesen, daß das Phenyltrimethylammoniumjodid frei von Jodiden primärer, sekundärer oder tertiärer Basen, und also auch frei von Methylanilin-jodid war.

Die wässrige Lösung des Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds wurde nun vom Silberoxyd abgenutzt und genau wie die des Phenyl-trimethyl-ammoniumjodids 48 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur mit 5% igem Natriumamalgam (50 g) behandelt. Hierbei trat jedoch kein Geruch nach Dimethylanilin, sondern nach Trimethylamin auf; weiter bildeten sich nicht wie bei dem Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid kleine unzusammenhängende zähe Tröpfchen auf der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit, sondern eine ganz dünne, wasserhelle, leicht bewegliche Schicht.

Die vorgelegte Salzsäure lieferte etwa 0,3 g gut krystallisiertes Trimethylaminplatinchlorid:

0,2211 g Substanz lieferten 0,0812 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$:
Pt 36,73	36,91 %

Die wässrige, vom Quecksilber abgegossene und mit Aether wiederholt ausgeschüttelte Flüssigkeit enthielt lediglich un-

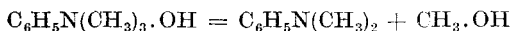
verändertes Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd, wenige Tropfen der Lösung lieferten eine reichliche Menge des entsprechenden, gut aus Wasser krystallisierenden Platindoppelsalzes; sonstige Doppelsalze bildeten sich nicht.

0,1239 g Substanz lieferten 0,0353 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$:
Pt 28,49	28,49%

Die dünne Oelhaut, die sich bei dem Reduktionsversuche gebildet hatte, wurde vom Aether aufgenommen. Basische Bestandteile enthielt sie nicht, da der Aether an Salzsäure nichts abgab. Der mit Salzsäure behandelte Aether wurde über Chlorcalcium getrocknet und aus ganz schwach erwärmtem Wasserbade abdestilliert; er hinterließ ganz wenig eines leicht flüssigen Rückstandes, der stechend roch. Der geringen Menge wegen konnte er nicht identifiziert werden.

Der beschriebene Spaltungsversuch, bei dem nach den obigen Ergebnissen die bei weitem größte Menge des angewandten Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds unverändert bleibt, bildet einen zweiten Beweis für die Festigkeit der N.C-Bindung in Phenylammoniumverbindungen, und damit für den Unterschied in der lockernden Wirkung zentrischer Bindungen gegenüber der olefinischen auf unmittelbar benachbarte Gruppen (Kombination C:C.N). In diesem Falle übt, um es nochmals zu betonen, die zentrische Bindung keinen lockernden Einfluß aus, während, wie am Beispiele der Benzylammoniumverbindungen nachgewiesen, in der Kombination C:C.C.N ein lockernder Einfluß der zentrischen Bindung auf die C.N-Bindung ebenso nachweisbar ist, wie für die olefinische Doppelbindung bei den Styrylammoniumverbindungen in derselben Kombination. Die geringfügige Abspaltung von Trimethylamin übrigens, die bei dem zuletzt beschriebenen Reduktionsversuche mit Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd beobachtet wurde, steht in auffallendem Gegensatze sowohl zu der früher beschriebenen geringen Abspaltung von Dimethylanilin bzw. Methylanilin aus Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid, wie auch zu der von Collie und Schryver¹⁾ beschriebenen Spaltung:



bei der trockenen Destillation.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1890, 57, 776.

Weitere Mitteilungen über das Verhalten quartärer Ammoniumverbindungen gegen naszierenden Wasserstoff hoffe ich demnächst machen zu können.

Bereits jetzt möge die Beobachtung angefügt werden, daß auch elektrolytisch entwickelter Wasserstoff Styryl- und Benzylammoniumverbindungen in derselben Weise zu spalten vermag, wie Wasserstoff aus Natriumamalgam. Das ergibt sich aus dem Verhalten der Cadmiumdoppelsalze des Dimethyl-distyryl-, Dimethyl-phenyl-styryl- und Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorids bei der Elektrolyse in schwach alkalischer Lösung, wobei sich Phenylpropylen bezw. Benzol und das betreffende tertiäre Amin abschied.

Weiter ergaben Reagenzglasversuche, daß sowohl Benzyltrimethylammoniumjodid, wie das Jodidgemisch vom Schmelzpunkt 133,5 (vergl. S. 352) bei der Behandlung mit Natriumamalgam Trimethylamin abspalten.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. T h o m s.

Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Oeles der Früchte von *Daucus Carota* L.

Von Dr. Erwin Richter.

(Eingegangen den 9. VII. 1909.)

Das Möhrenfruchtol ist das ätherische Oel aus den Früchten von *Daucus Carota* L. und darin zu 0,6—1,6% enthalten. Einer wissenschaftlichen Untersuchung ist das Oel zum ersten Male im Jahre 1890 von L a n d s b e r g¹⁾ unterzogen worden, mit folgenden Ergebnissen:

Spez. Gew. 0,8829 bei 20°; $\alpha_D = -37^\circ$.

Aldehyde und Phenole konnten nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Schwefel- und Stickstoff. Die Kakodylreaktion zeigte Spuren von Essigsäure an. Bei ca. 100° begann die Flüssigkeit zu sieden; von 155° an gingen die ersten Anteile über und zwar bis 200° etwa die Hälfte der in Arbeit genommenen Oelmenge. Nach öfters wiederholter Fraktionierung sammelte sich das Destillat be-

¹⁾ Inaugural-Dissertation Breslau 1890 u. Arch. d. Pharm. 228, 1890. S. 25 ff.