

steht die grosse Wahrscheinlichkeit, dass das Kaliumsalz einer benzoylierten Kohlehydratsäure¹⁾ vorlag.

Erinnern möchte ich bei dieser Gelegenheit an die Verwandtschaft dieser Substanz mit dem von Leathes²⁾ in Schmiedeberg's Laboratorium aus Ovarialcolloid abgespaltenen Kohlehydrat, das sich wie ein reducirtes Chondrosin resp. Dihexosamin verhielt. Zum Unterschied reducirt meine Substanz jedoch nicht Fehling'sche Lösung; auch gelang es mir bisher nicht, weder vor noch nach Säurespaltung Osazon aus ihr darzustellen. Welche Beziehung diese amideire Kohlehydratsäure zum Chitosamin besitzt hoffe ich, mit Hülfe der neuesten, von Neuberg und Wolff³⁾ angegebenen, erwünschten Methodik zum Nachweis des Chitosamins, welche in der Oxydation dieser Amino-hexose zur Norisozuckersäure besteht, bald erbringen zu können.

33. Edgar Wedekind:

Ueber einige cyclische quartäre Ammoniumsalze.

[Siebente Mittheilung⁴⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 4. Januar 1902.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche hatten den Zweck, zu ermitteln, ob cyclische Tertiärbasen durch Umwandlung in quartäre⁵⁾ Salze stets identische Producte liefern, wenn die beiden letzten Radikale in verschiedener Reihenfolge eingeführt werden, oder nicht.

In dieser Richtung liegen schon einige Beobachtungen in der Piperidinreihe vor; so hat Menschutkin⁶⁾ einerseits Aethylpiperidin und Jodallyl, und andererseits Allylpiperidin mit Jodäthyl combinirt. Durch Ueberführung in die Chloroplatinate wurden identische Octaëder erhalten. In ähnlicher Weise fand C. de Brereton

¹⁾ Die Kohlehydratsäure lässt sich auch dadurch in analysenfähige Form überführen, dass man durch Kochen mit Kupfercarbonat das Kupfersalz darstellt, das durch Fällen mit Alkohol bei schwach alkalischer Reaction als graublaue Masse erhalten wird. Doch ist dies Verfahren mit viel grösseren Verlusten verknüpft als das der Benzoylierung.

²⁾ Leathes, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 43, 1900.

³⁾ C. Neuberg und H. Wolff, diese Berichte 34, 3840 [1901].

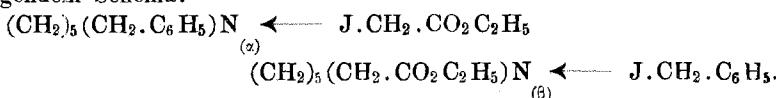
⁴⁾ Frühere Mittheilungen siehe diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 722 ff., 1409, 3561 ff. [1899]; 34, 3986 ff. [1901]; vergl. auch Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901].

⁵⁾ Ich schliesse mich durch diesen Wortgebrauch dem durchaus logischen Vorgehen von Nietzki und von Kehrmann an (vergl. diese Berichte 34, 4170); in der Geologie spricht man ja auch von »Tertiär- und Quartär«-Zeit.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 1398 ff. [1895] und Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 227.

Evans¹⁾), dass sowohl die Combination von Aethylpiperidin mit Propyljodid, als auch diejenige von Propylpiperidin mit Aethyljodid ein Gemenge von enantiomorphen Krystallen des monosymmetrischen Systems lieferten, welche denselben Schmelzpunkt (276°) besassen.

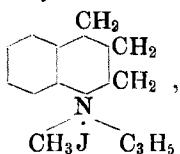
Auf Grund der Erfahrungen, die ich bei *asymm.* gemischt-aromatischen Ammoniumsalzen gemacht habe, war es denkbar, dass die eingeführten Radicale zu klein und zu ähnlich waren; es wurden daher möglichst grosse, der Art nach ganz verschiedene Radicale gewählt. Als tertiäre Basen fungirten einerseits *N*-Benzylpiperidin, andererseits Piperidinoessigsäureäthylester; Erstes wurde mit Jodessigsäureäthylester (α), Letzteres mit Benzyljodid (β) combinirt, entsprechend folgendem Schema:



Der experimentelle Vergleich ergab, dass, trotzdem alle Operationen in der Kälte und unter Ausschluss von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln vorgenommen wurden, der Schmelzpunkt derselbe war. Der Habitus der Krystalle war zwar verschieden, da einerseits Tafeln, andererseits Prismen beobachtet werden konnten, die krystallographische Untersuchung ergab aber, dass in beiden Fällen identische Krystalle des monoklinen Systems vorliegen.

Das Ergebniss war dasselbe, als der Benzylpiperidiniumbromid-essigsäureäthylester auf zwei Wegen hergestellt wurde; ebenso existirt der Benzylpiperidiniumbromidessigsäuremethylester nur in einer Form; zur Gewinnung des Letzteren musste der bisher nicht beschriebene Piperidinoessigsäuremethylester, $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$, dargestellt werden.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass die Ursache der beschriebenen Erscheinungen in der Symmetrie des Piperidinringes zu suchen sei, so wurde an seiner Stelle der an sich schon unsymmetrische Tetrahydrochinolinring eingeführt; es wurden zunächst combinirt einerseits *N*-Methyltetrahydrochinolin mit Allyljodid (α) und andererseits *N*-Allyltetrahydrochinolin mit Methyljodid (β). Auch hier konnte ein Unterschied nur im Habitus der Krystalle beobachtet werden; krystallographisch und chemisch sind die beiden Combinationen identisch. Das Allylmethyltetrahydrochinoliniumjodid,



¹⁾ Journal Chemical Society 71, 552.

existirt also nur in einer Form; allerdings konnten messbare Krystalle nur aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln gewonnen werden.

Versuche, durch Einführung grösserer Radicale zu einem anderen Resultat zu gelangen, verließen beim *N*-Benzyltetrahydrochinolin deshalb resultatlos, weil diese — bisher nicht beschriebene — Tertiärbase eine äusserst geringe Additionsfähigkeit für Jodalkyle besitzt.

Einen unerwarteten Verlauf nahm der Vergleich der beiden Combinationen Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäureäthylester + Jodmethyl (α) und *N*-Methyltetrahydrochinolin + Jodessigsäureäthylester (β): es wurden nämlich, wie schon früher¹⁾ erwähnt wurde, Producte von verschiedenem Zersetzungspunkte und verschiedener Krystallform erhalten. Eine eingehende Untersuchung hat nun gezeigt, dass bei der β -Combination nicht nur ein von der α -Combination verschiedenes Salz, sondern gleichzeitig der mit dieser identische Körper entsteht; über die Beziehungen dieser beiden Substanzen zu einander liess sich bisher nichts Sichereres ermitteln. Es sei daher nur erwähnt, dass die Einwirkung von Jodessigsäuremethylester auf Kaïrolin ebenfalls zu zwei Jodiden führt, von denen das eine identisch ist mit dem Jodmethylelat des Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäuremethylesters. Die normalen Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureester sind bereits an anderem Orte²⁾ beschrieben worden.

Experimentelles.

N-Benzylpiperidiniumjodid-essigsäureäthylester.

α) 10 g *N*-Benzylpiperidin (Sdp. 240—245°) werden mit 12.2 g Jodessigsäureäthylester vermischt; nach kurzem Stehen bildet sich ein compakter Krystallbrei, der auf Thon ausgepresst und wiederholt aus Alkohol-Aether oder Chloroform-Benzol umkristallisiert wird; farblose Täfelchen vom Zersetzungspunkt 193—194°.

0.2063 g Sbst.: 5.25 ccm $1/10$ -n.-Silberlösung.

$C_{16}H_{24}O_2NJ$. Ber. J 32.64. Gef. J 32.32.

Für die krystallographische Untersuchung (s. w. u.) wurden wohl ausgebildete Tafeln aus kalt bereiteter, chloroformischer Lösung auf Zusatz von Aceton gewonnen; durch Krystallisation aus Alkohol oder Wasser nehmen die Tafeln z. Th. prismatischen Habitus an.

β) Aequivalente Mengen Piperidino-essigsäureäthylester (Sdp. 210—215°) und Benzyljodid erstarren beim Zusammenmischen sofort zu einem gelblichen Krystallkuchen, der durch Krystallisation aus Chloroform-Benzol oder Chloroform-Aceton durchweg prismatische Nadeln liefert; Letztere zersetzen sich ebenfalls bei 193—194°.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 32, 527 [1899].

²⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 318, 110 ff. [1901].

0.2124 g Sbst.: 5.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ -Silberlösung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{NJO}_2$. Ber. J 32.64. Gef. J 32.28.

Das Jodid ist in warmem Alkohol oder Wasser leicht löslich. Die beiden Combinationen liessen bei der krystallographischen Untersuchung keine Unterschiede erkennen, weder in den Winkeln noch in dem optischen Verhalten; Hr. Dr. A. Fock theilt darüber Folgendes mit:

Krystalsystem: monoklin.

$a:b:c = 1.6160:1:0.8215$.

$\beta = 84^\circ 11'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0P$,
 $r = \{\bar{1}01\} + P \infty$, $m = \{110\} \infty P$ und $n = \{120\} \infty P 2$.

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach der Verticalaxe, theils auch mehr tafelförmig nach dem Pinakoïd $a \{100\}$ und etwa bis zu 4 mm lang, 1 mm breit und $\frac{1}{2}$ mm dick. Von den Formen der Prismenzone erscheinen regelmässig allein $a \{100\}$ und $b \{010\}$; die Prismen $m \{110\}$ und $n \{120\}$ treten nur an wenigen Individuen in minimaler Ausdehnung auf.

Als Endfläche ist $r \{\bar{1}01\}$ vorherrschend. Zwillinge nach $c \{001\}$ recht häufig.

	Beobachtet	Berechnet
$a:c = (100):(001) = 84^\circ 11'$		—
$a:r = (100):(\bar{1}01) = 67^\circ 45'$		—
$b:m = (010):(110) = 31^\circ 53'$		—
$b:n = (010):(120) = 17^\circ 16'$		$17^\circ 17'$
$r:m = (\bar{1}01):(\bar{1}10) = 78^\circ 80'$		$78^\circ 28'$
$c:m = (001):(110) =$		$86^\circ 56'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Auslösungsrichtung des Lichtes auf $b \{010\}$ ca. $4-5^\circ$ gegen die Verticalaxe im spitzen Winkel β geneigt.

Durch das Pinakoïd $a \{100\}$ gesehen, machen sich die optischen Axen am äussersten Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar.

N-Benzylpiperidiniumbromid-essigsäureäthylester.

α) Die Combination Benzylpiperidin + Bromessigsäureäthylester wurde schon früher beschrieben; vergl. Ann. d. Chem. 318, 106 [1901].

Zersetzungspunkt $192-193^\circ$.

β) Ein Gemisch von 7.4 g Piperidino-essigsäureäthylester und 4.9 g Benzylbromid wird über Nacht fest und pulverisirbar; das rohe Jodid zersetzt sich gegen 190° .

0.1531 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{16}H_{24}O_2NBr$. Ber. N 4.09. Gef. N 4.80.

Aus Chloroform-Benzol bilden sich Krystalle, die mit den nach α) gewonnenen identisch sind.

Piperidino-*N*-essigsäuremethylester.

50 g Piperidin (2 Moleküle) wurden in benzolischer Lösung mit 31.9 g Chloressigsäuremethylester (1 Molekül) — ebenfalls mit Benzol verdünnt — langsam vermischt; nach erfolgter Abscheidung des Piperidinchlorhydrates wurde noch 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, das Chlorhydrat abfiltrirt und gründlich mit Benzol gewaschen. Im Filtrat wurde das Benzol abgetrieben und der Rückstand dreimal rectificirt: der Piperidino-*N*-essigsäuremethylester bildet ein wasserklares, basisch riechendes Oel, das bei 205—207° constant siedet.

0.1592 g Sbst.: 11.1 ccm N (17°, 774 mm).

$C_8H_{15}O_2N$. Ber. N 8.91. Gef. N 8.24.

***N*-Benzylpiperidiniumbromid-essigsäuremethylester.**

Ein Gemisch von äquivalenten Mengen Piperidino-*N*-essigsäuremethylester und Benzylbromid wird in wenigen Stunden fest; durch Umlösen aus Chloroform erhält man Krystalle, die im Exsiccator getrocknet werden und sich bei 193—194° zersetzen.

0.2966 g Sbst.: 8.9 ccm $1/10$ -n.-Silberlösung.

$C_{15}H_{22}O_2NBr$. Ber. Br 24.39. Gef. Br 24.01.

Das Additionsproduct von Bromessigsäuremethylester an Benzylpiperidin zeigt dieselben Eigenschaften, wie das beschriebene Bromid.

Auch der Isopropylpiperidiniumbromid-*N*-essigsäureäthylester konnte auf zwei Wegen — mit total verschiedener Reactionsgeschwindigkeit — dargestellt werden.

Benzyl-allyl-piperidiniumbromid,

$(CH_2)_5N(CH_2.C_6H_5)(C_3H_5)Br$.

entsteht durch Vermischen von 13.9 g *N*-Benzylpiperidin mit 9.6 g Allylbromid; zuerst bildet sich etwas Schmiere, auf der sich dann in 5—6 Tagen ein compacter Krystallkuchen absetzt; Ausbeute ca. 21 g. Durch Krystallisation aus Aceton-Aether oder Alkohol-Aether erhält man schöne farblose Prismen vom Zersetzungspunkt 161°.

0.4408 g Sbst.: 14.93 ccm $1/10$ -n.-Silberlösung.

$C_{15}H_{22}NBr$. Ber. Br 27.02. Gef. Br 27.09.

Auf den umgekehrten Darstellungsweg: Addition von Benzylbromid an *N*-Allylpiperidin¹⁾ konnte nach den oben geschilderten Erfahrungen verzichtet werden.

¹⁾ Gelegentlich der Darstellung dieser Tertiärbase konnte ich die Angaben Menschutkin's (Zeitschr. f. physikal. Chem. 17, 227) bestätigen, nach welchen die Gewinnung von *N*-Allylpiperidin nur dann gelingt, wenn man zwei Moleküle Piperidin auf ein Molekül Allylbromid einwirken.

N-Allyl-tetrahydrochinolin

entsteht entweder durch Einwirkung von Allyl-Jodid (-Bromid) auf Tetrahydrochinolin oder durch Reduction von Chinolinjodallylat mit Zinn und Salzsäure nach dem für die Darstellung des Kairolins üblichen Verfahren, wobei die Doppelbindung intact bleibt. Die zweite Methode ist zwar mühsamer, führt aber zu einem reineren Product; die Ausbeute ist sehr mangelhaft, da sich wechselnde Mengen hochsiedender Nebenprodukte bilden. *N*-Allyltetrahydrochinolin ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die bei 264—266° (755 mm) siedet.

0.1506 g Sbst.: 10.7 ccm N (12°, 760 mm).

$C_{12}H_{15}N$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.43.

Das bromwasserstoffsaure Allyltetrahydrochinolin wurde von Herrn Oechslen erhalten, als 1 Mol.-Gew. Allylbromid mit einem Mol.-Gew. Tetrahydrochinolin in ätherischer Lösung 8 Tage stehen blieb. Aus Alkohol bilden sich braune Krystalle vom Schmp. 164—165°:

0.2113 g Sbst.: 8.4 ccm $1/10-n$ -Silberlösung.

$C_{12}H_{16}NBr$. Ber. Br 31.5. Gef. Br 31.8.

Als zwei Mol.-Gew. Base auf Allylbromid einwirkten, konnte die Hälfte der angewandten Menge Tetrahydrochinolin wiedergewonnen werden. (Unterschied von Allylpiperidin).

Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid.

a) Eine Mischung äquivalenter Mengen Kairolin und Allyl-jodid bildet zunächst ein dickes Oel, das in kurzer Zeit krystallinisch wird und nach dem völligen Erstarren auf Thon ausgepresst wird. Nach dem Ausspritzen mit wenig Alkohol hinterbleibt ein hellgelbes Pulver, das zuerst aus verdünntem Alkohol und dann aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert wird. Das Jodid bildet durchsichtige, gelbliche Prismen vom Zersetzungspunkt 143°, die sich in warmem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht lösen.

0.1258 g Sbst.: 3.92 ccm $1/10-n$ -Silberlösung.

$C_{13}H_{18}N\cdot J$. Ber. J 40.04. Gef. J 39.57.

β) 3.4 g *N*-Allyltetrahydrochinolin (s. o.) und 2.8 g Jod-methyl bleiben 30 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen; es bildet sich zuerst ein Syrup, und darauf schiessen Krystalle an, die auf Thon ausgepresst und mit wenig Alkohol ausgespritzt werden (2.2 g). Das Jodid wird zuerst aus gewöhnlichem, dann aus 50-prozentigem Al-

lässt; denn auch beim Zusammenwirken von einem Molekül Base mit einem Molekül Allylbromid entsteht Piperidinhydrobromid vom Schmp. 235° (synthetisches Hydrobromid schmilzt bei 235—236°). Im Filtrat von diesem Salz befindet sich nun eine Mischung von Allylpiperidin mit Allylbromid, welche sich beim Destilliren unter Rauchentwicklung zersetzt; hieraus erklärt sich das negative Ergebniss der Versuche Ladenburg's zur Darstellung von *N*-Allylpiperidin.

kohol und schliesslich aus viel Wasser umkristallisiert: es bilden sich prachtvolle, hellgelbe Tafeln vom Zersetzungspunkt 143°. Trotz des Unterschiedes im Habitus sind die beiden Combinationen identisch, wie nachstehende krystallographische Daten (Fock) gelehrt haben:

Krystallsystem: Monoklin.
 $a : b : c = 0.6677 : 1 : 0.4957$.
 $\beta = 70^\circ 28\frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $q = \{011\} P \infty$,
 $n = \{120\} \infty P 2$, $l = \{021\} 2 P \infty$ und $o = \{\bar{1}11\} + P$.

Die Krystalle sind theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, theils mehr tafelförmig nach der Symmetrieebene oder einer Fläche des Prismas $m = \{110\}$ und zeigen Dimensionen bis zu 4 mm. Von den angegebenen Formen treten $n \{120\}$, $l \{021\}$ und $o \{\bar{1}11\}$ nur untergeordnet auf; letztere Form fehlt vielfach auch ganz. Irgend welche Anzeichen, die auf Hemiedrie oder Hemimorphie hinweisen, konnten nicht aufgefunden werden.

Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 64^\circ 23'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = 50^\circ 5'$	—
$m : q = (110) : (011) = 61^\circ 12'$	—
$m : q = (\bar{1}10) : (011) = 91^\circ 48'$	$91^\circ 46'$
$b : n = (010) : (120) = 38^\circ 12'$	$38^\circ 28'$
$b : l = (010) : (021) = 47^\circ 10'$	$46^\circ 57'$
$n : l = (120) : (021) =$	$46^\circ 37'$
$n : l = (\bar{1}20) : (021) = 67^\circ 30'$	$67^\circ 30\frac{1}{2}'$
$m : l = (110) : (021) = 55^\circ 19'$	$55^\circ 14'$
$m : l = (\bar{1}10) : (021) =$	$80^\circ 24'$
$n : q = (120) : (011) = 58^\circ 45'$	$58^\circ 41'$
$n : q = (\bar{1}20) : (011) = 81^\circ 30'$	$81^\circ 47'$
$o : b = (\bar{1}11) : (010) = 65^\circ 38'$	$65^\circ 32\frac{1}{2}'$
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10) = 58^\circ 30'$	$58^\circ 13'$
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$85^\circ 5'$
$o : n = (\bar{1}11) : (\bar{1}20) = 56^\circ 52'$	$56^\circ 41'$
$o : n = (\bar{1}\bar{1}1) : (120) =$	$84^\circ 19'$
$o : q = (\bar{1}11) : (011) = 38^\circ 37'$	$38^\circ 50'$
$o : q = (\bar{1}11) : (\bar{1}11) = 64^\circ 23'$	$64^\circ 38'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $b \{010\}$.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.
Erste Mittellinie in der Symmetrielinie und ca. 20° gegen die Verticalaxe im spitzen Winkel β geneigt.

N-Benzyl-tetrahydrochinolin

entsteht durch $2\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen von 26.5 g Tetrahydrochinolin und 25.3 g Benzylchlorid auf 100°. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man bei der Destillation unter verminderter Druck (46 mm) eine von 215—225° siedende Hauptfraction, die nach abermaliger Rectification unter 38 mm Druck von 218—222° siedet. Das so gewonnene, dickflüssige Oel erstarrt beim Stehen in der Kälte zu fächerförmig angeordneten Nadeln, welche nach wiederholter Krystallisation aus absolutem Alkohol farblos werden und den Schmp. 36—37° zeigen.

0.1106 g Sbst.: 0.3466 g CO₂, 0.476 g H₂O.

C₁₆H₁₇N. Ber. C 86.09, H 7.62.

Gef. » 85.71, » 7.81.

Die Ausbeuten an dieser tertären Base sind sehr schlecht; *N*-Benzyltetrahydrochinolin verbindet sich selbst mit Allyljodid nur sehr langsam.

Die Untersuchung über die Einwirkung von Jodessigsäureestern auf Kairolin (s. o.) wird in Gemeinschaft mit Hrn. R. Oechslen fortgesetzt.

Tübingen, im December 1901.

34. Carl Bülow und Georg List: Ueber die relative Basicitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituirter Diamine.

II. *o*-Toluylendiamin [CH₃:NH₂:NH₂ = 1:3:4].

[Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Instituts der Universität Tübingen.]
(Eingeg. am 30. Dec. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Vor nicht allzulanger Zeit hat C. Bülow¹⁾ gezeigt, dass die beiden Amidogruppen des (*unsymm.*) *m*-Toluylendiamins, CH₃:NH₂:NH₂ = 1:2:4 in Bezug auf ihre Basicität nicht gleichwertig sind, sondern dass das dem Methyl gegenüberstehende (*para*-)Amid reactionsfähiger ist als das benachbarte orthoständige. Der Beweis gipfelte in der Voraussetzung, dass die von beiden stärker basische Amidogruppe auch die grössere Neigung zeigen würde, sich mit einer molekularen Menge von Diacetbernsteinsäureester zum Pyrrolderivat zu kuppeln, als die

¹⁾ Bülow, diese Berichte 33, 2364 [1900].