

115. Edgar Wedekind: Beobachtungen über einfache und doppelte Dissociation bei quartären Ammoniumsalzen.

(Achte Mittheilung¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 3. Februar 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Asymmetrische quartäre Ammoniumsalze vom Typus des Benzylallyl-methyl-phenyl-ammoniums erleiden, wie ich schon früher mitgetheilt²⁾ habe, beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung eine eigenthümliche hydrolytische Spaltung, indem das Halogen als Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure herausgenommen wird unter gleichzeitiger Bildung einer Tertiärbase und eines Alkohols. Am leichtesten hydrolysiert wird das Chlorid, etwas schwieriger das Bromid; das in Wasser ziemlich schwer lösliche Jodid hingegen wird wenig verändert. Wohl aber erleidet es durch kochendes Wasser partielle Dissociation unter Abspaltung von Benzyljodid, ein Vorgang, der in noch stärkerem Maasse beim Erhitzen der trocknen Substanz stattfindet. Destillirt man das asymmetrische Jodid bei vermindertem Druck, so vereinigt sich ein Theil der Spaltungsstücke zu dem ursprünglichen Salz, wie nachfolgender Versuch zeigt:

25 g α -Benzylallylmethylphenylammoniumjodid wurden unter 50 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen, die folgendes Bild ergab:

- I. —120° 2.95 g gelblich-weiße Krystalle und etwas Oel,
- II. 120—130° 3.95 » farblose, trübe Krystalle,
- III. 130—140° 1.73 » Krystalle und wenig Oel,
- IV. 140—160° 1.8 » dickes, schwer bewegliches Oel,
- V. 160—220° 4.8 » röthlich-gelbes, leichter bewegliches Oel,
- Rückstand 1.3 ».

Zusammen 16.55 g.

Die einzelnen Fractionen wurden, so weit möglich, aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt und auf Krystallhabitus und Zersetzungspunkt geprüft: Fraction I und II gaben rhombische Krystalle des α -Jodides (Schmp. 138—140°, bezw. 142—146°). Die aus Fraction III durch Umlösen aus verdünntem Alkohol erhaltenen Krystalle präsentiren sich als ein Gemisch von Tafeln und Prismen; durch abermalige Krystallisation gewinnt man Spiesse vom Schmp. 140—142°.

$C_{17}H_{20}NJ$. Ber. J 34.8. Gef. J 34.07.

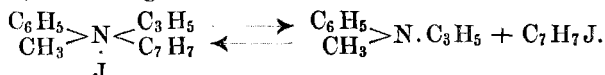
Aus den Fractionen IV und V lassen sich nur geringe Mengen eines festen Körpers isoliren.

¹⁾ Frühere Mittheilungen siehe diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 722 ff., 1409, 3561 ff. [1899]; 34, 3986 ff. [1901]; 35, 178 ff. [1902]; vergl. auch Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901].

²⁾ Diese Berichte 32, 3563 [1899].

Ein ähnliches Verhalten zeigt das β -Jodid: kleinere Proben werden beim Erhitzen an der Luft zersetzt unter Entwicklung der zu Thränen reizenden Benzyljodiddämpfe, während bei der Vacuum-Destillation das Salz, ohne zu schmelzen, unverändert übergeht. Die Dämpfe der heissen, wässrigen Lösungen reizen ebenfalls zu Thränen, aber nicht in dem Maasse wie diejenigen des α -Jodides.

Trotzdem sich das Benzyljodid nicht in Substanz isoliren liess, wird der erwähnte einfache Dissociationsvorgang durch folgendes Schema ¹⁾ wiederzugeben sein:



Es wird also in derartigen gemischten Ammoniumsalzen ohne Rücksicht auf die zur Anwendung gekommene Bildungsweise — das α -Jodid kann z. B. aus Allyljodid und Methylbenzylanilin aufgebaut werden — der kohlenstoffreichste Alkylrest ausgeschieden. Beobachtungen ähnlicher Art sind schon vor längerer Zeit von Claus ²⁾ und dessen Schülern gemacht worden.

Bemerkenswerth ist, dass derartige Spaltungen, wie schon oben angedeutet wurde, auch in siedenden, wässrigen Lösungen — wenn auch im geringeren Maasse — vor sich gehen; dies zeigte sich deutlich bei Molekulargewichtsbestimmungen, die mit dem α -Jodid nach der Siedemethode vorgenommen wurden:

**Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung
des α -Benzylallylmethylphenylammoniumjodides.**

Gewicht des angewandten Wassers: 15 g. Constante 5.2.

Substanz in Grammen	Concen- tration in Procenten	Gefundene Erhöhung	Gefundene Molekel- gewichte	Zunahme bei steigender Concentration	Berechnetes Molekel- gewicht
0.2283	1.52	0.023	343	100	365
0.7047	4.69	0.055	443	32	
1.1532	7.68	0.084	475	17	
1.5944	10.62	0.107	516	41	
				Gesamt- zunahme	

Nach dem Erkalten waren die Wandungen des Siedegefässes mit einer zähen, durchsichtigen Masse bedeckt, welche erst beim Kratzen mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrte und furchtbar nach Benzyljodid roch.

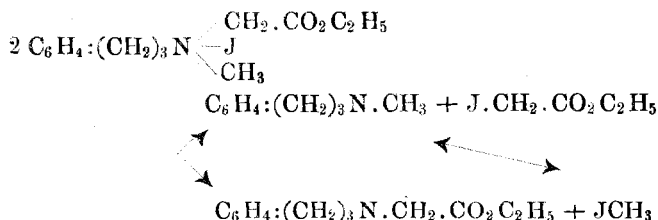
¹⁾ Desselben Schemas bedienen sich W. J. Pope und A. W. Harvey, um die Inversion der optisch-activen Modification des α -Jodides in chloroformischer Lösung zu erklären, vergl. Transactions of the chemical Society 79, 831 [1901].

²⁾ Diese Berichte 17, 1324 [1884]; 19, 2785 ff. [1886].

Klare, wässrige Lösungen des α -Jodides lassen sich nur durch kurzes Aufkochen herstellen; bei längerem Kochen tritt Zersetzung ein.

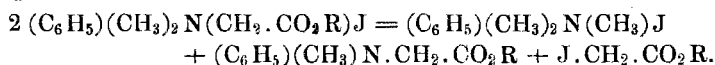
Das Studium der Ammoniumessigester vom Typus $(R)_3N < \begin{smallmatrix} CH_2.COOR \\ Hlg \end{smallmatrix}$, von denen ich kürzlich¹⁾ eine grössere Anzahl beschrieben habe, hat nun weiter ergeben, dass ein Theil derselben ein neues eigenartiges Verhalten beim Erhitzen zeigt. Derartige Salze erstarren nämlich nach erfolgter Schmelzung zum grösseren Theil, um bei höherer Temperatur abermals vollständig zu schmelzen. Da die bei diesem Processe entstehenden Körper quartäre Salze sind, die nicht mehr das Radical $CH_2.COOR$ enthalten, so handelt es sich nicht um eine Umlagerung, sondern um einen Vorgang, der sich nur durch die Annahme einer doppelten Dissociation erklären lässt.

Der *N*-Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäure-äthylester liefert z. B. auf diese Weise das Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid, eine Reaction, die jedenfalls so zu deuten ist, dass das Jodid in zweifacher Richtung gespalten wird, einerseits in Methyltetrahydrochinolin und Jodessigester und andererseits in Tetrahydrochinolinoessigester¹⁾ und Jodmethyl, entsprechend dem Schema:



Von diesen vier Spaltungsstücken haben Jodmethyl und *N*-Methyltetrahydrochinolin ausgesprochene Tendenz, sich mit einander zu verbinden — was in dem Schema durch den Doppelpfeil angedeutet ist —, während Tetrahydrochinolinoessigester und Jodessigester indifferent gegen einander sind: als festes Umwandlungsproduct entsteht deshalb ausschliesslich Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid, und zwar in einer obiger Annahme entsprechenden Ausbeute.

Ein durchaus analoges Verhalten zeigen auch die Jodessigesterabkömmlinge der gewöhnlichen tertiären Aniline, wie die Dimethylphenylammoniumjodidessigester²⁾, welche beim Schmelzen sich folgendermaassen umsetzen:



¹⁾ Ann. d. Chem. 318, 109 ff. [1901].

²⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 318, 109 [1901].

Das feste Umwandlungsproduct dieses Processes ist also das Trimethylphenylammoniumjodid, das mit einem synthetischen Präparat, identificirt werden konnte. Analog liefert der Dimethyl-*p*-tolylammoniumjodidessigsäuremethylester, $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)\text{J}$, beim Schmelzen Trimethyl-*p*-tolylammoniumjodid.

Eine bemerkenswerthe Erscheinung bei diesem Umwandlungsprocess ist jedenfalls die Thatsache, dass das intermediär sich bildende Jodmethyl sich bei Temperaturen über 100° nicht verflüchtigt, sondern in statu nascendi an die gleichzeitig entstehende Tertiärbase gebunden wird.

Ich habe nun schliesslich noch versucht, die Grenzen der neuen Reaction kennen zu lernen in der Voraussetzung¹⁾, dass dieselbe nur dann eintreten wird, wenn eine grosse Stabilitätsdifferenz zwischen dem ursprünglichen Salz und dem Endproduct vorliegt. Thatsächlich erleiden nur solche Ammoniumester die geschilderte Doppeldissociation, deren Zersetzungstemperatur nicht über $133\text{--}135^\circ$ liegt; diese Eigenschaft besitzen aber nur Abkömmlinge der Basen von der Stärke der tertiären Aniline und Tetrahydrochinoline. Die Jodessigestersalze fetter Basen zersetzen sich durchweg erst bei höherer Temperatur wie z. B. der zu diesem Zweck hergestellte Tripropylammoniumjodidessigsäuremethylester, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)\text{J}$, bei $173\text{--}175^\circ$. Dabei lässt sich keine Umwandlung in höher schmelzendes Salz, etwa in das Tetrapropylammoniumjodid (Zersp. gegen 280°) beobachten. Ersetzt man umgekehrt den Essigesterrest durch eine andere sauerstoffhaltige Kette, wie den Phenacylrest $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, so liefert die Schmelze — z. B. des Dimethylphenylphenacylammoniumbromids $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{Br}$ — ebenfalls kein Umwandlungsproduct, trotzdem hier die Bedingungen zur Bildung eines stabileren Salzes gegeben wären.

Quartäre Jodessigestersalze mit tertiären Basen vom Typus des Chinolins²⁾ oder Pyridins — ein solches ist weiter unten beschrieben — können gemäss ihrer Constitution überhaupt keine Doppeldissociation erleiden.

Die neu dargestellten Ammoniumessigester zeichnen sich, wie die früher beschriebenen, durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus; die diesbezüglichen weiter unten mitgetheilten Messungsdaten ver-

¹⁾ Beobachtungen jüngsten Datums machen es wahrscheinlich, dass die Ursache der Doppeldissociation nicht allein in der Stabilitätsdifferenz zu suchen ist, sondern vor allem in der leichten Beweglichkeit des »Methyls«, denn die bisher erhaltenen Dissociationsproducte sind Jodmethylate methylhaltiger Tertiärbasen; über das Resultat der diesbezüglichen Versuche soll in Bälde berichtet werden.

²⁾ vergl. Ann. d. Chem. 318, 107 [1901].

danke ich wiederum dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Hrn. Dr. A. Fock, dem auch an dieser Stelle mein verbindlichster Dank für seine Mühewaltung ausgesprochen sei.

Dimethyl-phenyl-ammoniumjodid-essigsäureäthylester.

Darstellung und Analyse dieses Salzes sind schon früher an anderem Orte publicirt worden; durch langsame Krystallisation aus Wasser erhält man prachtvolle rhombische Krystalle, deren Beschreibung folgendermaassen lautet:

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.9222 : 1 : 0.6912.

Beobachtete Formen: a = {100}, b = {010}, m = {110}, n = {120}, r = {101} und o = {121}.

Die farblosen Krystalle sind von sehr verschiedenem Habitus und etwa bis 5 mm gross. Einzelne Individuen erscheinen tafelförmig nach dem Pinakoid a {100}; die Mehrzahl zeigt dagegen eine ganz verzerrte Ausbildung, indem eine Fläche des Primas m {110} oder das Domas r {101} vorherrscht. Die Formen n {120} und o {121} treten nur untergeordnet auf oder fehlen ganz.

	Beobachtet	Berechnet
a : m	= (100) : (110) = 42° 41'	—
a : r	= (100) : (101) = 53° 9'	—
a : n	= (100) : (120) = 61° 37'	61° 32'
r : m	= (101) : (110) = 63° 47'	63° 50 ¹ / ₂ '
o : b	= (121) : (010) = 42° 6'	42° 7'
o : a	= (121) : (100) = 66° 23'	66° 17'
o : m	= (121) : (110) = 36° 58'	37° 1 ¹ / ₂ '
o : r	= (121) : (101) = 79° 13'	79° 9'

Spaltbarkeit deutlich nach m {110}.

Ebene der optischen Axen b {010}.

Erste Mittellinie = Axe a.

2 D = circa 22° (nach Schätzung).

Dispersion $\rho > v$.

Dimethyl-phenyl-ammoniumjodid-essigsäuremethylester.

12.1 g Dimethylanilin und 20 g Jodessigsäuremethylester (¹/₁₀ Mol.-Gew.) werden gemischt und bleiben bei Zimmertemperatur stehen; innerhalb ca. 30 Stdn. hat sich eine braune, zähe Masse gebildet, die mit Aether durchgeknetet, gewaschen und mit der vierfachen Menge Wasser aufgekocht wird: von geringen Mengen eines schwarzen Oeles wird decantirt und zur Krystallisation gestellt.

Es krystallisiren zunächst rothbraune Prismen (vermutlich eines Jodadditionsproductes) aus, die durch Filtration entfernt werden. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis die wässrige Lösung völlig farblos ist; bei längerem Stehen oder beim Kratzen mit dem Glasstabe erstarrt das Ganze zu einem Brei von farblosen Krystallen,

die scharf abgesaugt und an der Luft getrocknet werden; dieselben verlieren beim Liegen im Exsiccator nicht an Gewicht, enthalten also kein Krystallwasser. Durch Umlösen aus Alkohol-Aether erhält man gelbliche Kryställchen, die sich bei $104-105^{\circ}$ zersetzen; wenige Grade höher trübt sich der Schmelzfluss durch Abscheidung von Trimethylphenylammoniumjodid (s. u.).

0.1335 g Sbst.: 5.8 ccm N (16° , 722 mm).

$C_{11}H_{16}O_2NJ$. Ber. N 4.4, Gef. N 4.3.

Die krystallographische Untersuchung hatte folgendes Ergebniss:

Krystallsystem: Triklin.

Beobachtete Formen: $m = \{110\}$, $n = \{1\bar{1}0\}$ und $c = \{001\}$.

Die aus Wasser krystallisirten Individuen sind theils prismatisch nach der Verticalaxe, theils mehr tafelförmig nach $m\{110\}$ und etwa bis 3 mm lang bezw. breit und 1 mm dick. Die vorhandenen Formen zeigen hier eine starke Rundung.

Die aus Alkohol erhaltenen Individuen bilden dagegen ohne Ausnahme dünne Blättchen nach $m\{110\}$ mit gut spiegelnden Flächen.

Beobachtet

$$m : n = (110) : (1\bar{1}0) = 51^{\circ}11'$$

$$m : c = (110) : (001) = 82^{\circ}39'$$

$$n : c = (1\bar{1}0) : (001) = 83^{\circ}12'$$

Spaltbarkeit vollkommen nach $m\{110\}$.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf $m\{110\}$ angenähert parallel den Prismenkanten.

Erhitzt man den Methyl- oder Aethyl-Ester der Dimethylphenylammoniumjodidessigsäure während etwa $\frac{3}{4}$ Stunden im Oelbade auf $125-130^{\circ}$ und dann noch kurze Zeit auf 140° , so erhält man nach dem Erkalten einen von Flüssigkeit durchtränkten Krystallbrei, der mit Aether ausgewaschen und getrocknet wird. Das so gewonnene Salz wird wiederholt aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt: es bildet silberglänzende Blättchen, die ebenso wie ein synthetisches Präparat von Trimethylphenylammoniumjodid bei 220° zu sintern beginnen, um sich bei $230-232^{\circ}$ vollständig zu verflüchtigen.

0.3882 g Sbst.: 0.3462 g AgJ. — 0.3635 g Sbst.: 0.3252 g AgJ.

$C_9H_{14}NJ$. Ber. J 48.28. Gef. J 48.22, 48.33.

Die Robausbeute entspricht der Hälfte des ursprünglich angewandten Dimethylanilins.

Dimethyl-*p*-tolyl-ammoniumjodid-essigsäuremethylester.

2.7 g Dimethyl-*p*-toluidin (Sdp. $206-210^{\circ}$) und 4 g Jodessigsäuremethylester ($\frac{1}{50}$ Mol.-Gew.) werden bei Zimmertemperatur gemischt: nach einigen Stunden bildet sich ein durchsichtiger Bodensatz, der zum Theil krystallinisch wird. Nach 48 Stunden hat sich fast alles verbunden; das Product wird mit Aether gewaschen und einmal aus Alkohol-Aether umkrystallisirt: man erhält 4.8 g derbe, hellgelbe

Krystalle (berechnet 6.7). Dieselben sind jedoch noch nicht einheitlich: durch vorsichtige fractionirte Krystallisation aus heissem Wasser gelingt es, zunächst einen braunen, krystallinischen Körper, dessen Zersetzungspunkt gegen 120° liegt, abzuscheiden. Schliesslich fällt ein fast farbloses Salz aus, das noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und an der Luft getrocknet wird. Die lufttrockne Substanz enthält kein Krystallwasser, denn 0.8763 g Substanz verloren nach 9-tägigem Stehen¹⁾ im Exsiccator nur 0.0018 g an Gewicht.

0.2524 g Sbst.: 0.1748 g AgJ. — 0.4348 g Sbst.: 0.3003 g AgJ.

$C_{12}H_{18}O_2NJ$. Ber. J 37.91 Gef. J 37.4, 37.7.

Das Jodid erweicht gegen 120° und schmilzt unter Zersetzung bei $124-125^{\circ}$; gleich darauf trübt sich der Schmelzfluss und erstarrt dann zum Theil, um bei abermaligem Erhitzen bei etwa 170° völlig zu schmelzen.

Durch vorsichtiges Umlösen aus warmem Wasser erhält man grosse, klare Krystalle; ein Theil derselben wird bei längerem Liegen undurchsichtig, während ein anderer Theil²⁾ noch nach Wochen klar bleibt. Die zuerst genannte Modification von porzellanartigem Aussehen gehört dem monoklinen Krystallsystem, wie aus folgenden, mir von Hrn. Dr. Föck freundlichst zur Verfügung gestellten Daten hervorgeht:

Krystallsystem: monoklin.

$a:b:c = 1.8080:1:1.1878$. $\beta = 84^{\circ} 43'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $m = \{110\}$, $n = \{210\}$, $s = \{101\}$, $r = \{\bar{1}01\}$, $p = \{111\}$, $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$ und $q = \{011\}$.

Die farblosen kleinen Krystalle sind theils tafelförmig nach dem Pina-
koid $a\{100\}$, theils von verzerrter Ausbildung, indem eine Fläche von $m\{110\}$ oder $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ vorherrscht.

Von den angegebenen Formen wurden $n\{210\}$, $q\{011\}$ und $p\{111\}$ nur selten und in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a:m = (100):(110)$	$= 60^{\circ} 57'$	—
$a:s = (100):(101)$	$= 52^{\circ} 22'$	—
$a:r = (100):(\bar{1}01)$	$= 59^{\circ} 38'$	—
$a:n = (100):(210)$	$= 42^{\circ} 3'$	$41^{\circ} 59\frac{1}{2}'$
$s:m = (101):(110)$	$= 72^{\circ} 49'$	$72^{\circ} 45'$
$r:m = (\bar{1}01):(\bar{1}10)$	$= 75^{\circ} 59'$	$75^{\circ} 47\frac{1}{2}'$
$s:n = (101):(210)$	$= 63^{\circ} 6'$	$63^{\circ} 1'$
$p:a = (111):(100)$	$=$ —	$63^{\circ} 35'$
$o:a = (\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}00)$	$= 69^{\circ} 35'$	$69^{\circ} 20'$
$q:a = (011):(100)$	$= \text{ca. } 86^{\circ}$	$86^{\circ} 35'$
$o:s = (\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}01)$	$= 75^{\circ} 5'$	$74^{\circ} 50'$
$p:r = (111):(\bar{1}01)$	$=$ —	$74^{\circ} 10'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu trübe.

¹⁾ Hierbei tritt oberflächliche Bräunung ein.

²⁾ Diese Modification gehört dem triklinen Systeme an.

Durch Erhitzen des Dimethyl-*p*-tolylammoniumjodidessigesters auf 130—140° während einer halben Stunde erhält man blätterige Kristalle, die durch Aether von dem anhaftenden Oel befreit werden und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt werden. Dieselben erwiesen sich als das erwartete Trimethyl-*p*-tolylammoniumjodid, welches sich genau wie ein synthetisches Präparat (aus Dimethyl-*p*-toluidin und Jodmethyl in ätherischer Verdünnung) zwischen 216—220° verflüchtigte.

0.2984 g Sbst.: 0.2532 g AgJ. — 0.258 g Sbst.: 0.2593 g AgJ.

$C_{10}H_{16}NJ$. Ber. J 45.84. Gef. J 45.84, 45.60.

Kairolinjodmethylat

wurde von Hrn. R. Oechslen als Dissociationsproduct des *N*-Methyl-tetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylesters¹⁾ beobachtet; 5 g dieses Salzes wurden während etwa einer halben Stunde auf 120° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die intensiv nach Jodessigester riechende Schmelze auf Thon ausgepresst, in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt: man erhält 1.9 g Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid, während theoretisch 2 g zu erwarten sind.

0.2367 g Sbst.: 0.2652 g AgJ.

$C_{11}H_{16}NJ$. Ber. J 43.94. Gef. J 43.86.

Zur Identificirung wurde das Jodid synthetisch hergestellt durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Kairolin und Jodmethyl; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether erhält man fast farblose Nadelchen, welche, ebenso wie das Dissociationsproduct, bei 176° schmelzen.

0.3121 g Sbst.: 0.2536 g AgJ.

$C_{11}H_{16}NJ$. Ber. J 43.94. Gef. J 43.9.

Bemerkenswerth ist, dass beim Kairolinjodmethylat Schmelz- und Zersetzungs-Punkt nicht zusammenfallen, denn nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zum grössten Theile. Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung erfolgt erst einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

Aus dem quartären Jodid wurde mit Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt und in das Chloroplatinat übergeführt; dasselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in roth-gelben, glänzenden Tafelchen und schmilzt bei 216°.

0.1951 g Sbst.: 0.0523 g Pt.

$C_{22}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.31. Gef. Pt 26.81.

Tripropyl-ammoniumjodid-essigsäuremethylester.

Ein Gemisch von 2.4 g Tripropylamin und 6 g Jodessigsäuremethylester wird in ca. 30 Stdn. fest; nach dem Auswaschen mit Aether wird aus Alkohol-Aether wiederholt umkrystallisirt und bei 110° getrocknet:

¹⁾ E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 110 [1901].

0.2938 g Sbst.: 0.2024 g AgJ. — 0.3684 g Sbst.: 0.2534 g AgJ.

$C_{12}H_{26}O_2NJ$. Ber. J 37.02. Gef. J 37.24, 37.19.

Das Jodid bildet farblose, glänzende Blättchen; durch langsame Krystallisation aus Wasser erhält man grosse, etwas gelblich gefärbte Prismen, deren Messung folgendes Resultat ergab:

Krystallsystem: rhombisch (isomorph mit Dimethylphenylammoniumjodidessigsäureäthylester): $a : b : c = 0.9041 : 1 : 0.6975$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\}$, $r = \{101\}$ und $b = \{010\}$.

Die glänzenden, etwas gelblich gefärbten Krystalle sind meist prismatisch nach der Verticalaxe, etwa 1 mm dick und 2—3 mm lang. Von den angegebenen Formen tritt $b \{010\}$ nur selten und untergeordnet auf.

Beobachtet. Berechnet

$$\begin{array}{ll} m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 84^\circ 14' & \text{—} \\ r : r = (101) : (\bar{1}0\bar{1}) = 75^\circ 18' & \text{—} \\ m : r = (110) : (101) = 62^\circ 54' & 63^\circ 3'. \end{array}$$

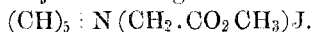
Spaltbarkeit deutlich nach dem Prisma $m \{110\}$. Ebene der optischen Axen = $\{001\}$. Durch jede der Prismenflächen tritt eine optische Axe angenähert normal aus.

Der Tripropylammoniumjodidessigsäuremethylester schmilzt zwischen $173\text{—}174^\circ$ zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die oberhalb dieser Temperatur zu sieden beginnt und gegen 200° eine kaum merkliche Trübung zeigt, um bald unter Braunfärbung wieder ganz klar zu werden. Das Tetrapropylammoniumjodid¹⁾, das sich in der Schmelze obigen Salzes hätte bilden können, wurde durch Erwärmen von Tripropylamin mit Propyljodid synthetisch hergestellt; der Zersetzungspunkt desselben liegt sehr hoch, nämlich gegen 280° . Wesentlich niedriger schmilzt das Jodmethylat des Tripropylamins, das bei dieser Gelegenheit ebenfalls dargestellt wurde: ein Gemisch gleicher Gewichtstheile der Componenten erwärmt sich allmählich beim Stehen und bildet nach einigen Stunden eine compacte Masse, die schliesslich noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol-Aether erhält man farblose, glänzende Blättchen, die sich bei $207\text{—}208^\circ$ zersetzen.

0.0918 g Sbst.: 3.2 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Silbernitrat. — 0.1570 g Sbst.: 5.57 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Silbernitrat.²⁾

$C_{10}H_{24}NJ$. Ber. J 44.56. Gef. J 44.25, 44.42.

Pyridiniumjodid-essigsäuremethylester,



Pyridin und Jodessigester wirken unverdünnt nach kurzer Zeit unter lebhafter Erwärmung explosionsartig aufeinander ein; es wurden

¹⁾ Dasselbe lässt sich als echtes quartäres Salz aus siedender verdünnter Alkalilauge unverändert umkrystallisiren; vergl. auch Malbot, Annales de chimie et de physique [6] 13, 483.

daher 8 g Pyridin mit demselben Volumen Alkohol verdünnt und mit 20 g Jodessigsäuremethylester unter Kühlung versetzt. Die klare Mischung bleibt mehrere Stunden im offenen Gefäss stehen: beim Reiben mit dem Glassstabe erstarrt das Ganze zu einem braunen Krystallmagma. Dieses wird nach dem Abpressen in lauwarmem Wasser gelöst und event. filtrirt: es krystallisiren schöne braune Krystalle heraus, von denen abermals filtrirt wird. Das fast farblose Filtrat wird unter gelinder Temperaturerhöhung soweit eingeeengt, bis eine Probe beim Abkühlen und Anreiben zu einem fast farblosen Krystallbrei erstarrt. Nach dem Auspressen auf Thon wird wiederholt aus Alkohol-Aether umkrystallisirt und auf dem Wasserbade getrocknet.

0.2394 g Sbst.: 8.55 cem $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung.

$C_8H_{10}O_2NJ$. Ber. J 45.51. Gef. J 45.38.

Die farblosen Kryställchen sind spielend leicht löslich in Wasser und zersetzen sich bei $144-145^{\circ}$, ohne dass der Schmelzfluss bei höherer Temperatur eine bemerkenswerthe Veränderung zeigte.

Der bei der fractionirten Krystallisation des Rohproductes zuerst ausfallende Körper bildet aus siedendem Alkohol prächtige bronze-braune Blättchen, die sich bei $102-104^{\circ}$ zersetzen. Dass hier ein bemerkenswerth beständiges Jodadditionsproduct vorliegt, geht daraus hervor, dass dieselbe Substanz entsteht, wenn man zu der wässrigen Lösung des Pyridiniumjodidessigsäureesters eine Jodlösung zutropfen lässt: es fallen sofort die charakteristischen braunen Krystalle heraus, die nach der Krystallisation aus Alkohol den Zersetzungspunkt $102-104^{\circ}$ zeigen. Das Perjodid wird zur Analyse im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1507 g Sbst. (nach Carius): 0.1987 g AgJ.

$C_8H_{10}O_2NJ_2$. Ber. J 71.48. Gef. J 71.27.

Es liegt also ein Dijodpyridiniumjodidessigsäuremethylester vor, ein Additionsproduct, das sich durch Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Das

Dimethyl-phenacyl-phenyl-ammoniumbromid

lässt sich seiner Hygroskopicität halber nicht völlig rein darstellen; durch sehr häufige Krystallisation aus Alkohol-Aether erhält man fast farblose Krystalle, die gegen 115° sintern und zwischen $125-128^{\circ}$ schmelzen; oberhalb dieser Temperatur zeigt der Schmelzfluss keine Veränderung. Dasselbe Verhalten zeigte ein asymmetrisches Phenacylammoniumsalz, welches Hr. F. Oberheide im Laufe einer anderen, auf meine Veranlassung angestellten Untersuchung darstellte, nämlich das

Methyl-äthyl-*p*-tolyl-phenacyl-ammoniumbromid,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}\cdot\text{Br}$.

Molekulare Mengen Methyl-äthyl-*p*-toluidin und ω -Bromacetonphenon werden bis zur Lösung des Letzteren gelinde erwärmt. Nach 4 Stunden ist die Mischung zu einer amorphen, durchsichtigen Masse erstarrt. Durch Krystallisation aus Alkohol-Aether erhält man indessen schöne, farblose und luftbeständige Nadeln, die bei 116—117° schmelzen, ohne eine Umwandlung zu erleiden.

0.1493 g Subst.: 5.6 ccm N (15°, 746 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ONBr}$. Ber. N 4.02. Gef. N 4.31.

116. Fritz Ephraim: Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Urethan.

(Eingegangen am 30. Januar 1902).

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak entsteht bekanntlich¹⁾ u. a. das Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, doch ist die Ausbeute an reinem Sulfamid nach Hantsch und Holl²⁾ ausserordentlich gering (1 pCt. des angewandten Sulfurylchlorids). Da nun Sulfurylchlorid auf aliphatische Amine ziemlich glatt unter Bildung der organischen Sulfamidderivate reagirt, so wurde versucht, aus Urethan und Sulfurylchlorid zum Sulfourethan, $\text{SO}_2(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, zu gelangen, das durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung in Sulfamid überführbar sein muss.

In Benzollösung reagiren jedoch diese beiden Körper, selbst bei monatelangem Stehen, fast garnicht. Man kann sogar ohne Verdünnungsmittel 2 Mol.-Gew. Urethan direct in 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auflösen, und die Lösung erwärmen, ohne dass eine Reaction eintritt. Erst bei 70° beginnt eine gelinde Entwicklung von Gasblasen (SO_2, HCl), die einige Stunden andauert, während sich in der Reaktionsmasse Krystalle ausscheiden, die als Allophansäureester, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, identificirt wurden. Die Ausbeute betrug ca. 25 pCt. der Theorie, der Rest bestand aus einem Oel, das sich nach der Destillation im Vacuum als unverändertes Urethan erwies. Eine erhebliche Menge Sulfurylchlorid wird unverändert von den entweichenden Gasen mitgerissen. Die Ausbeute an Allophansäureester steigt daher, wenn man einen Ueberschuss von Sulfurylchlorid anwendet.

Diese Reaction ist demnach eine Analogie zu der von Schröter und Lewinski³⁾ beobachteten Einwirkung von Thionylchlorid auf

¹⁾ Ann. chim. phys. 69; diese Berichte 25, 2472 [1892]; 26, 607 [1893].

²⁾ Diese Berichte 34, 3433 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 26, 2171 [1893].