

(sehr kleinen) Menge der in den Salzen fixirten quaternären Ammoniumbase C_6H_4 $\begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad \quad C.CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \end{array}$ bzw. deren Ionen zurückzuführen, + OH

sodass eine solche wässrige Lösung ein Gleichgewicht von (sehr viel) undissociirter Ammoniakbase und (sehr wenig) völlig dissociirter Ammoniumbase darstellen dürfte.

Die reine, farblose, bei 130—133° unter 14 mm Druck im Kohlen säurestrom destillirende Base giebt mit Blausäure, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd nur harzige Producte, ebenso resultatlos ist die doppelte Umsetzung zwischen dem Ammoniumjodid und Cyankalium, Sulfiten oder Sulphydraten.

Dass das Methylphenazoniumhydrat (z. B. durch Zusatz von Natron zur alkoholischen Lösung des Jodids) spontan in Methylalkohol und Phenazin zerfällt und das analoge Naphtophenazonium-Jodid bzw. -Hydrat hierbei Methylrosindon liefert, konnte gemäss den Beobachtungen von O. Fischer und Hepp¹⁾ nur bestätigt, also niemals eine Pseudosäure nachgewiesen werden — weshalb unsere Versuche nicht beschrieben werden sollen.

133. A. Hantzsch und Arthur Horn: Zur Isomerie quaternärer Ammoniumsalze.

(Eingeg. am 12. Febr. 1902; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

E. Wedekind²⁾ hat bekanntlich zwei Salzreihen des Phenylmethylallylbenzylammoniums, $(C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)(C_7H_7)N.X$, aufgefunden, die, da sie sich analytisch nicht unterscheiden, von ihm als isomer und zwar als stereoisomer betrachtet werden. Durch Addition von Allyljodid an Benzylmethylanilin, sowie von Benzyljodid an Allylmethylanilin entsteht das Jodid der α -Reihe; aus Methyljodid und Benzylallylanilin entsteht, jedoch nur in sehr geringer Menge, das Jodid der β -Reihe.

Diese Verschiedenheit bleibt bei Ueberführung in andere Salze erhalten. Dagegen ist eine gegenseitige Umwandlung beider Reihen nicht möglich; sie sind als solche von gleicher Stabilität.

Diese letztere Thatsache ist auffallend, besonders für den, der sich mit stereoisomeren Stickstoffverbindungen vielfach befasst hat;

¹⁾ Diese Berichte 30, 392 [1897].

²⁾ Diese Berichte 32, 517 und 3561 [1899].

denn für den Fall der Existenz zweier Stereoisomeren hat sich bisher stets die eine Form als labil und die zweite als stabil erwiesen, sodass die Erstere in die Letztere überführbar ist.

Ferner muss bei aller Anerkennung der mühsamen Experimentaluntersuchung Wedekind's doch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die in derselben enthaltenen Thatsachen noch keineswegs beweisend für Stereoisomere sind, sondern, bisher wenigstens, auch noch mit zwei anderen Annahmen in Einklang gebracht werden könnten: es ist die Möglichkeit von Structurisomerie, und sogar die von Structurverschiedenheit doch noch nicht völlig einwandsfrei ausgeschlossen. Erstens könnten die beiden Salzreihen structurisomer sein infolge verschiedener Constitution des Allyls: die eine Salzreihe könnte echtes Allyl, die andere Isoallyl enthalten. Wedekind discutirt diesen Fall zwar nicht in seiner ersten, aber doch in seiner zweiten Abhandlung¹⁾, ohne ihn jedoch experimentell völlig auszuschliessen. Denn dass die α -Haloëdsalze unter sich und andererseits die β -Salze unter sich isomorph sind, ist für diese Frage belanglos; und dass jede Isomerisation bei der Darstellung ausgeschlossen ist, kann deshalb nicht zugegeben werden, weil die zur Darstellung aller Salze nöthigen Basen durch Destillation (wenn auch in luftverdünntem Raum) gereinigt werden müssen, und eine, wenn auch nur partielle Umlagerung des Allyls hierbei doch nicht unmöglich wäre, zumal die Additionen fast niemals glatt zu einheitlichen Producten führen²⁾. Aber sogar Structurverschiedenheit ist bisher noch nicht völlig ausgeschlossen, denn es wäre, zumal in Anbetracht der minimalen Ausbeute an krystallisirtem β -Jodid denkbar, dass das verwandte Allyljodid doch nicht frei von Propyljodid gewesen wäre, oder dass infolge eines secundären Reductionsprocesses die eine Salzreihe dem Methylphenylbenzylpropylammonium statt dem Methylphenylbenzylallylammonium zugehören könnte. Die Differenz des Molekulargewichtes um 2 Wasserstoffatome ist so geringfügig, dass sie innerhalb der analytisch zulässigen Fehlergrenzen liegt.

Für $C_{17}H_{20}NJ$: C 55.89, H 5.48, N 3.84, J 34.79.

» $C_{17}H_{22}NJ$: » 55.50, » 5.99, » 3.82, » 34.61.

Wir haben deshalb diese beiden Möglichkeiten experimentell geprüft — jedoch mit negativem Ergebniss: Beide Salzreihen erwiesen sich durch ihre Reactionsfähigkeit gegen Brom und Kaliumpermananat als ungesättigte Körper —, also als Allylverbindungen. Beide

¹⁾ Diese Berichte 32, 3565 [1899].

²⁾ Nach Wedekind, dem diese Arbeit vorher zur Einsicht vorgelegt wurde, sei dies allerdings deshalb nicht anzunehmen, weil in vielen Fällen identische Salze erhalten wurden, wenn bei der Darstellung auf anderem Wege Halogenalkyl in der Kälte addirt wurde.

gaben ferner bei der Oxydation Ameisensäure, enthalten also das echte Allyl, während bei Vorhandensein von Isoallyl Essigsäure hätte entstehen sollen. Somit sind die beiden Salzreihen weder structurverschiedene Allyl- und Propyl-Verbindungen, noch structurisomere Allyl- und Isoallyl-Verbindungen.

Experimentelles.

Zur Darstellung der α -Salze ist den Beobachtungen Wedekind's nichts Neues hinzuzufügen; das aus reinstem Methylanilin durch Benzyljodid erhaltene, vom Dibenzylanilin und anderen Nebenproducten möglichst gut getrennte Methylbenzylanilin wurde durch Fractionirung bei 46 mm vom Sdp. 188—190° gewonnen; das Jodmethylat (α -Jodid) und die anderen α -Salze besaßen die von Wedekind angegebenen Eigenschaften.

Die Darstellung des β -Jodids (Allylanilin \rightarrow Allylbenzylanilin \rightarrow Jodmethylat) ist gemäss Wedekind's Angaben, auch bei Anwendung reiner Materialien (z. B. eines Allylanilins aus Natriumacetanilid und Allyljodid) äusserst mühsam und liefert nur minimale Ausbeuten. Bemerkt sei hierzu nur, dass unser reinstes Benzylallylanilin nach etwa 3—4 Mal wiederholter Fractionirung bei 14 mm schliesslich ziemlich scharf bei 178° siedete, während die Wedekind'sche Base bei der zweiten Rectification trotz des höheren Druckes von 42 mm erheblich höher, nämlich zwischen 215—225°, überging. Da unsere Präparate bei wiederholter Darstellung stets denselben constanten Siedepunkt besaßen, müssen wir unsere Beobachtung für richtig halten, zumal wir die Base meist durch ihr aus Alkohol umkrystallisiertes, bei 215—216° schmelzendes Chlorhydrat reinigten. Das feste Jodmethylat (β -Jodid) bildete sich aus den Componenten selbst beim längeren Stehen unter 0° nur neben sehr viel öligen Producten; um aus dem Filtrate noch etwas festes Jodid abzuscheiden, erwies sich folgendes (von Wedekind's Vorschrift etwas abweichendes) Verfahren zweckmässig:

Das Filtrat wurde in ziemlich viel Alkohol gelöst, in schon vorher am Boden angefeilte Reagensgläser gegeben, stark abgekühlt und langsam unter dauerndem Reiben mit dem Glasstabe mit Aether versetzt, bis eine Trübung entstand, welche durch einen Tropfen Alkohol wieder beseitigt wurde. Die Reagensgläser wurden verschlossen über Nacht in einer Kältemischung stehen gelassen; alsdann hatte sich in jedem eine kleine Menge weisser Krystalle am Boden angesammelt. Der überstehende Alkohol-Aether wurde abgehoben, das Gläschen am Feilstrich abgesprengt und die Kryställchen aus der so erhaltenen Kuppe direct auf Thon gebracht. Dies musste rasch geschehen, wenn die Krystalle nicht zu Oeltröpfchen zerfliessen sollten.

Wurde der abgehobene Alkohol-Aether verdunsten gelassen, das rückständige Oel mit wenig Aether aufgenommen und in einem kleinen Scheidetrichter mehrmals mit etwas Wasser durchgeschüttelt, so ergab die wässrige Lösung bei freiwilliger Verdunstung im Vacuum, neben viel Schmierem, noch eine geringe Menge von Krystallen, die auf einer mit Alkohol-Aether durchfeuchteten Thonplatte das Salz in Form kleiner, weisslicher Tafeln hinterliess. Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall 3 pCt. vom Gewicht des verwandten Allylbenzylanilins. Das Jodid besass die Eigenschaften des β -Salzes und ergab bei der Analyse:

$C_{17}H_{20}NJ$. Ber. J 34.80. Gef. J 34.45, 34.52.

Verhalten gegen Brom.

Zu diesen Versuchen wurde in der α -Reihe direct die Lösung des Chlorids, in der β -Reihe aber die aus dem Jodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhaltene Lösung verwandt. Beide Lösungen entfärbten Bromwasser augenblicklich. Da die Lösung eines ähnlich constituirten, aber gesättigten Salzes, nämlich des Dimethylbenzylanilins, Brom nicht entfärbte, sondern einen gelben Niederschlag (wohl eines Perbromids) erzeugte, so ergibt sich hieraus, dass beide Salze ungesättigt sind, dass also keines eine Propylgruppe enthält. Die mit Brom bis zur beginnenden Gelbfärbung versetzten Lösungen, sowohl des α -, wie des β -Chlorids, schieden nach kurzer Zeit gelblich-weisse Oeltröpfchen aus, die jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnten.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

a) Kaliumpermanganat, als scharfes Reagens ungesättigter Verbindungen, wurde in der That durch die Lösungen der α - und der β -Salze, auch der Sulfate, leicht und schon in der Kälte unter Abscheidung von Braunstein zerstört, während eine Lösung des gesättigten Dimethylbenzylaniliniumchlorids selbst beim Kochen Kaliumpermanganat nicht entfärbte. Doch ist das Ende der Reaction sehr schwer zu erkennen: dieselbe verläuft übrigens auch mit Crotonsäure und Zimmtsäure schliesslich äusserst langsam, sodass quantitative Versuche erfolglos waren, aus der Menge der Permanganatlösung zu bestimmen, ob eines der Salze die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, das andere der Gruppe $\cdot CH : CH \cdot CH_3$ enthielte.

b) Verdünnte Salpetersäure ergab als Oxydationsmittel schliesslich das gewünschte Resultat: aus beiden Salzen wurde Ameisensäure abgespalten. Hierzu bedurfte es jedoch einiger orientirender Vorversuche. Zunächst wurde eine sehr geringe Menge einer verdünnten Lösung von Ameisensäure mit verdünnter, etwa 33-procentiger Salpetersäure destillirt, im Destillat mit ammoniakalischer Silber-

lösung wieder Ameisensäure nachgewiesen und damit der Beweis geliefert, dass selbst sehr geringe Mengen von Ameisensäure durch verdünnte Salpetersäure beim Kochen nicht merklich oxydirt werden. Ferner wurde Dimethylbenzylaniliniumchlorid, also ein gesättigtes Ammoniumsalz ohne Doppelbindung, mit demselben Oxydationsmittel destillirt. Ausser geringen Mengen von Benzaldehyd und dem Geruche von Cyanwasserstoff konnte im Destillat kein weiteres Product, namentlich aber sicher keine Ameisensäure, aufgefunden werden, da ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen und langem Stehen nicht reducirt wurde. Nunmehr wurde 0.3 g reines α -Chlorid in Wasser gelöst, mit Silbernitrat versetzt, bis keine Fällung mehr entstand und mit 50 ccm etwa 33-procentiger Salpetersäure destillirt. Das schwach gelblich gefärbte Destillat wurde mit Kali neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. In dem durch Wasser gelösten Rückstand trat die Reaction auf Ameisensäure deutlich auf.

Auch das Chlorid der β -Reihe, sowie die Chloroplatinate des α -Chlorids, des β -Chlorids und des Benzylallylanilins liessen nach gleicher Behandlung stets mit Sicherheit auf die oben angegebene Weise Ameisensäure als Spaltungsproduct nachweisen.

Ob auch geringe Mengen von Essigsäure gleichzeitig als Oxydationsproduct auftreten, konnte zwar nicht sicher ermittelt werden, da sich diese bei Anwendung kleiner Mengen und bei Gegenwart von viel Ameisensäure dem Nachweise entziehen. Doch ist sicher, was das Wesentlichste ist, dass sowohl die α - wie die β -Salze annähernd gleich viel Ameisensäure lieferten.

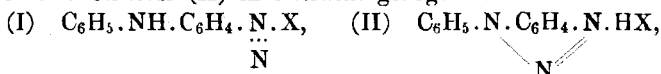
Obgleich nach alledem die beiden Salzreihen gleiche, oder richtiger, eine nicht analytisch nachweisbar verschiedene Zusammensetzung haben, und beide das echte Allyl enthalten, obgleich also der Ansicht, dass sie structurverschieden und stereoisomer seien, keine experimentellen Bedenken entgegenstehen, so bleibt doch aus verschiedenen, hier nicht im Detail ausgeführten theoretischen Gründen dieser Isomeriefall höchst eigenartig, zumal er bisher auf die Salze einer einzigen Ammoniumbase beschränkt ist, also durchaus nicht für alle oder wenigstens für gewisse quaternäre Verbindungen $(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)N.X$ gilt. Es sei deshalb nur daran erinnert, dass eine ebenfalls längere Zeit unerklärliche Isomeriefrage, die der beiden α -Thiophensäuren nach V. Meyer, schliesslich doch dadurch in befriedigender Weise gelöst wurde, dass die eine überzählige, isomere Säure endlich doch aus der Reihe der chemischen Individuen gestrichen wurde. Dass die vorliegende Isomerie sich ebenso oder auch nur ähnlich erledigen werde, soll damit natürlich nicht gesagt sein; es soll nur darauf hingewiesen werden, dass gewisse, namentlich ganz vereinzelt dastehende Fälle

von vermeintlicher oder wirklicher Isomerie sich schliesslich auf normale Verhältnisse haben zurückführen lassen, ohne dass ein neues Princip von weittragenden Consequenzen zu ihrer Erklärung eingeführt werden musste.

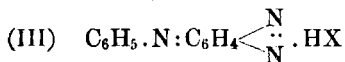
134. A. Hantzsch: Ueber chinoide Diazokörper und die sogenannten Triazolene.

(Eingeg. am 12. Februar 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

* Die Diazosalze aus *p*-Amidodiphenylamin, die zuerst von Ikuta¹⁾, sodann von P. Jacobson²⁾ untersucht worden sind, unterscheiden sich durch ihre relativ grosse Stabilität und intensiv gelbe Farbe von den gewöhnlichen Diazobenzolsalzen, sodass für sie bereits von Jacobson eine von der gewöhnlichen (jetzigen Diazonium-) Formel (I) abweichende Structur (II) in Betracht gezogen wurde:



wobei allerdings noch eine dritte, und zwar chinoide Formel



berücksichtigt werden müsste.

Von einer ähnlichen Ansicht ausgehend, habe ich, im Einverständniss mit Hrn. Jacobson, zusammen mit Hrn. Rud. Witz diese Salze und ihre Umsetzungen nochmals eingehender studirt, bin aber dabei zu dem Resultate gekommen, dass diese Salze doch gemäss der Formel (I) echte Diazoniumverbindungen, also »Anilidodiazoniumsalze« sind, während allerdings ein merkwürdiges Reactionsproduct, das bei gewöhnlichen Diazoniumsalzen nicht auftritt und nicht auftreten kann, einem der beiden anderen Typen, und zwar jedenfalls dem [chinoiden Typus (III)] entspricht.

Zunächst ist betreffs der Constitution der Salze hervorzuheben, dass deren gelbe Farbe im festen Zustande und auch in Lösung, sowie ihre relative Beständigkeit nicht mehr gegen die Diazoniumformel angeführt werden kann, seitdem man weiss, dass auch andere Diazoniumsalze, so z. B. die des Dijodbenzols³⁾, des Diazofluorens⁴⁾ und des Diazophenanthrens⁵⁾ gelb sind und gelbe Lö-

¹⁾ Ikuta, Ann. d. Chem. 272, 282.

²⁾ P. Jacobson, Ann. d. Chem. 287, 131.

³⁾ Hantzsch, diese Berichte 33, 2180 [1900].

⁴⁾ Diels, diese Berichte 34, 1758 [1901].

⁵⁾ J. Schmidt, diese Berichte 34, 3535 [1901].