

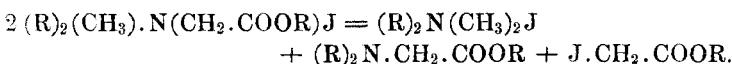
165. E. Wedekind und R. Oechslen: Weitere Beobachtungen über Doppeldissociation.

(Neunte Mittheilung<sup>1)</sup> über das fünfwerthige Stickstoffatom.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

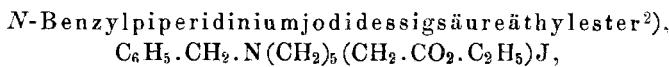
(Eingegangen am 4. März 1902.)

Im vorletzten Heft (S. 766 ff.) dieser Berichte hat der Eine von uns Beobachtungen mitgetheilt über das Verhalten von quartären Ammoniumjodidessigsäureestern beim Erhitzen für sich. Da hierbei in manchen Fällen ein einfaches, quartäres Salz, das nicht mehr das Radical  $\text{CH}_2\text{COOR}$  enthält, gebildet wird, so wurde angenommen, dass der Vorgang auf eine doppelte Dissociation zurückzuführen sei, und zwar im Sinne folgender Gleichung:



Ueber die Grenzen und Ursachen dieser eigenthümlichen Reaction konnte nichts Bestimmtes ausgesagt werden; es muss mit zwei Möglichkeiten gerechnet werden: entweder wird die Erscheinung durch die grosse Stabilitätsdifferenz von Anfangs- und End-Product bewirkt, oder durch die Beweglichkeit der in den bisherigen Beispielen stets vorhandenen Methylgruppe. Wenn die letztere Ansicht zutreffend ist, müssen die Doppeldissociation hezw. die Producte derselben bei solchen quartären Ammoniumessigestern ausbleiben, welche statt Methyl andere Alkylgruppen enthalten. Einige Versuche, die den Gegenstand dieser Mittheilung bilden, haben zu Gunsten der in zweiter Linie discutirten Möglichkeit entschieden.

Erhitzt man z. B. den schon früher beschriebenen

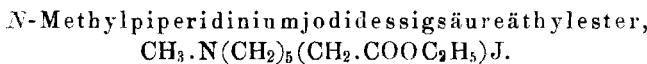


einige Zeit auf seine Zersetzungstemperatur (193—194°), so beobachtet man bald eine lebhafte Gasentwickelung; die Schmelze erstarrt aber nicht wieder und riecht nicht nach Jodessigester; der Schmelzrückstand lässt sich nicht zur Krystallisation bringen. Der ätherische Auszug desselben hinterlässt eine rein aromatisch, nicht stechend riechende Substanz. Es ist also in diesem Falle keine Doppeldissociation eingetreten.

<sup>1)</sup> Frühere Mittheilungen siehe E. Wedekind, diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 722 ff., 1409, 3561 ff. [1899]; 34, 3986 ff. [1901]; 35, 178 ff., 766 ff. [1902]; vergl. auch Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901].

<sup>2)</sup> Vergl. E. Wedekind, diese Berichte 35, 180 [1902].

Ein ganz anderes Verhalten zeigte der bisher noch nicht beschriebene



Von den beiden Wegen, die zu diesem Salz führen — Vereinigung von *N*-Methylpiperidin mit Jodessigester und Addition von Jodmethyl an Piperidino-*N*-essigester — ist der zweite vorzuziehen. — Piperidinoessigester wird in ätherischer Verdünnung tropfenweise mit einem Mol. Gew. Jodmethyl versetzt; nach 12 Stunden ist das quartäre Salz vollständig abgeschieden. Durch Krystallisation aus siedendem Alkohol erhält man prächtige, farblose Krystalle, die bei 100° getrocknet werden.

0.3198 g Sbst.: 0.24 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NJ}$ . Ber. J 40.58. Gef. J 40.53.

Das reine Jodid schmilzt scharf bei 158—159°; als dasselbe etwa eine Viertelstunde auf 165° erhitzt war, erstarrte die Schmelze beim Erkalten wieder vollständig und schmolz durch erneutes Erhitzen wieder bei 157—159°. Die Dissociation vollzieht sich in diesem Fall erst bei höherer Temperatur; bei 175° tritt schwache Gasentwicklung ein, und die ursprünglich hellgelbe Schmelze wird immer dunkler. Eine deutliche Ausscheidung von festen Producten tritt aber nicht ein. Dass trotzdem die erwartete Umsetzung stattgefunden hat, zeigt sich an dem starken Geruch nach Jodessigester, der beim Eindunsten des ätherischen Auszuges der erkalteten Schmelze auftritt. Letztere wird drei Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und liefert so schwach bräunlich gefärbte Prismen, die sich erst bei 334° zersetzen und sich als das erwartete Dimethylpiperidiniumjodid,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{J}$ , erwiesen.

Das zum Vergleich synthetisch hergestellte Dimethylpiperidiniumjodid<sup>1)</sup> zersetzte sich genau bei derselben Temperatur (334°).

0.3053 g Sbst.: 0.2967 g AgJ.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NJ}$ . Ber. J 52.7. Gef. J 52.51.

Trotz der verhältnismässig grossen Beständigkeit des Methylpiperidiniumjodidessigesters, welche derjenigen des Benzylabkömmlings nicht nachsteht, tritt also auch hier Doppeldissociation ein.

Nicht weniger lehrreich ist der Vergleich von *N*-Methyl- und *N*-Aethyl-Tetrahydrochinoliniumjodidessigsäureester; die glatte Umwandlung des Ersteren in Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid wurde schon früher beschrieben. Ganz anders verhält sich der zu diesem Zweck dargestellte

<sup>1)</sup> aus Piperidin, Jodmethyl (3 Mol.) und alkoholischem Kali, vergl. Ann. d. Chem. 247, 56.

*N*-Aethyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylester,  
 $C_2H_5.N(C_6H_4:C_3H_6)(CH_2.CO_2.C_2H_5)J.$

Ein Gemisch von 1 g Aethyltetrahydrochinolin und 1.4 g Jodessigsäureäthylester beginnt nach drei Tagen Krystalle auszuscheiden; aber erst nach zwei Monaten haben sich die Componenten zu ca. 70 pCt. verbunden. Durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Aether erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle, die sich bei 128—130° zersetzen.

0.3083 g Sbst.: 0.191 g AgJ.

$C_{15}H_{22}O_2NJ$ . Ber. J 23.87. Gef. J 33.80.

Beim Schmelzen dieses asymmetrischen Jodides beobachtet man eine sofortige lebhafte Gasentwickelung; die Schmelze riecht jedoch nicht nach Jodessigester und liefert kein festes krystallisbares Product. Es ist also keine Doppeldissociation eingetreten.

Auch drei homologe Jodessigsäureester-Salze aus der Isotetrahydrochinoliniumreihe — das Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Derivat — wurden auf ihr Verhalten in der Schmelze untersucht: dasselbe entspricht vollkommen den oben angegebenen Beispielen.

Als der schon früher beschriebene Isokairoliniumjodidessigsäureäthylester<sup>1)</sup>,  $CH_3.N(i-C_6H_4:C_3H_6)(CH_2.CO_2.C_2H_5)J$  (Schmp. 156—157°), ca. 1/2 Stunde auf 160° erhitzt wurde, fand zwar keine Ausscheidung von fester Substanz statt, es bildete sich aber eine zähe, durchsichtige Schmelze, die intensiv nach Jodessigester roch und von diesem durch Waschen mit Aether befreit wurde. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether wurden farblose Blättchen erhalten, die gegen 185° schmolzen und sich als Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid<sup>2)</sup> erwiesen.

Der *N*-Aethyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester<sup>3)</sup>,  $C_2H_5.N(i-C_6H_4:C_3H_6)(CH_2.CO_2.C_2H_5)J$ , erleidet dagegen, wie nach dem Gesagten nicht anders zu erwarten war, keine Doppeldissociation. Das quartäre Jodid wurde für die Analyse wiederholt aus Alkohol-Aether umkristallisiert.

0.1326 g Sbst.: 0.0827 g AgJ.

$C_{15}H_{22}O_2NJ$ . Ber. J 33.87. Gef. J 33.70.

Der Zersetzungspunkt liegt auffallend niedrig, nämlich bei 109—110°. Die Schmelze wurde ca. 1/2 Stunde auf 120° gehalten: anfangs fand lebhafte Gasentwickelung statt, dann bildete sich eine klare Flüssigkeit. Jodessigester war nicht vorhanden.

<sup>1)</sup> E. Wedekind und R. Oechslen, diese Berichte 34, 3988 [1901].

<sup>2)</sup> Schmp. 1890; vergl. loc. cit. und Gazz. chim. 22, II, 425 [1893].

<sup>3)</sup> vergl. E. Wedekind und R. Oechslen, diese Berichte 34, 3989 [1901].

Dasselbe Verhalten zeigte der

*N*-Benzyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-äthylester<sup>1)</sup>),  $C_7H_7.N(i\text{-}C_6H_4:C_3H_6)(CH_2.CO_2C_2H_5)J$ .

Derselbe wurde für die Analyse wiederholt aus siedendem Aceton umkristallisiert und hat in vollkommen reinem Zustande den Zersetzungspunkt 154—155°.

0.1224 g Sbst.: 0.2457 g  $CO_2$ , 0.0613 g  $H_2O$ .  
 $C_{20}H_{21}O_2NJ$ . Ber. C 54.92, H 5.49.  
 Gef. » 54.75, » 5.60.

Beim Schmelzen tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein: aus der Schmelze lässt sich kein festes Product isoliren.

Die geschilderten Versuche berechtigen zu dem Schlusse, dass die Ursache der Doppeldissociation von gewissen quartären Ammoniumessigestern in der Beweglichkeit der vorhandenen Methylgruppen zu suchen ist; die Grösse des Stabilitäts-Unterschiedes von Anfang- und End-Product wirkt in einzelnen Fällen lediglich begünstigend auf den Vorgang, wie der Vergleich von Kairolinium- und Isokairolinium-Jodidessäureester lehrt.

Wenn diese Anschauung richtig ist, muss die Erscheinung der Doppeldissociation noch ausgeprägter sein bei solchen Salzen, in welchen »Methyl« durch den noch beweglicheren Wasserstoff ersetzt ist, also bei den Hydrohalogeniden tertiärer Aminoessigester. Es wurde daher das

Hydrochlorid des Tetrahydrochinolinoessigsäure-äthylesters,  $(C_6H_4:C_3H_6)N.CH_2.CO_2C_2H_5.HCl$ , dargestellt. Dasselbe entsteht, wenn man die freie Base<sup>2)</sup> entweder als solche oder in ätherischer Lösung unter Kühlung mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure zusammenbringt. Es bildet sich ein farbloser, krySTALLINISCHER Niederschlag, der auf Thion ausgespresst und im Vacuum scharf getrocknet wird; 1 g Ester lieferte 1.1 g salzsaurer Salz (Theorie 1.17 g). Dasselbe bildet Blättchen, sintert bei 90° und schmilzt bei 95—97° unter stürmischer Gasentwicklung (Chlorwasserstoff).

Es ist nicht möglich, den Körper für die Analyse<sup>3)</sup> unverändert umzukristallisiren; nach dem Lösen in absolutem Alkohol oder Chloroform und Fällen mit Aether erhält man nämlich schöne, farblose Nadeln, die erst bei 180° schmelzen und über den

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 3991.

<sup>2)</sup> Vergl. E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 110 [1901].

<sup>3)</sup> Das Rohproduct enthält stets etwas freie Salzsäure, die im Exsiccator nicht völlig entweicht.

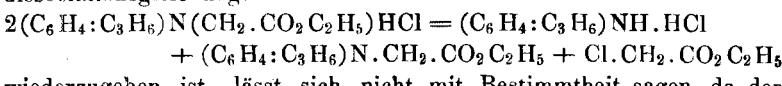
Schmelzpunkt erhitzt sublimiren. Dieselben erwiesen sich als **salzaures Tetrahydrochinolin**<sup>1)</sup> (Schmp. 181°).

0.1622 g Sbst : 0.1387 g AgCl.

$C_9H_{12}NCl$ . Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 21.14.

Auch das aus diesem Salz gewonnene Chloroplatinat konnte mit einem synthetischen Präparat identifiziert werden.

Das Hydrochlorid des Tetrahydrochinolinoessigesters hat also tatsächlich die erwartete Umwandlung erlitten, und zwar schon während des Umkristallisirens; ob der Vorgang durch die Doppel-dissociationsgleichung:



wiederzugeben ist, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, da der Nachweis von Chloressigester in den Mutterlaugen<sup>2)</sup> nicht gelang.

Der salzaure Tetrahydrochinolinoessigester vom Schmp. 95—97°, welcher übrigens auch durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Esters entsteht, ist eine ausserordentlich unbeständige Substanz. Durch Wasser wird das Salz — selbst bei 0° — momentan gespalten unter Abscheidung eines Oels. Letzteres wurde mit Aether aufgenommen; nach dem Verdunsten desselben zeigte das hinterbleibende Oel den Siedepunkt 281° (Tetrahydrochinolinoessigester siedet an der Luft bei 285°). Der hydrolytisch abgeschiedene Ester kann durch einen Ueberschuss von starker Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden; auf Zugabe von Platinchlorid entsteht aber keine Fällung.

Der Tetrahydrochinolinoessigsäureester muss demnach eine ausserordentlich schwache Base<sup>3)</sup> sein, welche etwa zwischen den Alkyl-diphenylaminen und Triphenylamin rangirt.

Das Ergebniss der Beobachtungen über das Verhalten von Ammoniumessigestern beim Schmelzen lässt sich dahin zusammenfassen, dass nur solche Salze durch Doppeldissociation umgewandelt werden, welche leicht bewegliche Atomgruppen enthalten, von quartären Salzen also nur Abkömmlinge des Methylamins.

Da die schön krystallisirenden<sup>4)</sup> Jodessigesterderivate **tertiärer Basen** sich in manchen Fällen zur Charakterisirung der Letzteren

<sup>1)</sup> Vergl. u. a. diese Berichte 32, 727 [1899].

<sup>2)</sup> Dieselben hinterliessen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine syrösse, chlorhaltige Masse.

<sup>3)</sup> Offenbar setzt die sauerstoffhaltige Kette die Basicität so stark herab.

<sup>4)</sup> Die erwartete Isomorphie zwischen Methyl- und Aethyl-Estern, sowie zwischen den Derivaten verwandter Basen ist fast immer ausgeblieben; diese Salze sind offenbar polymorph und die Existenzintervalle für isomorphe Formen liegen hier verschieden (Fock).

eignen werden, so habe ich in nachstehender Tabelle die wichtigsten Kennzeichen der bisher dargestellten Ammoniummessigester zusammengestellt.

Wedeckind.

Basen	Aethylester			Methylester		
	Zersp.	Krystall- system	Doppel- dissociation	Zersp.	Krystall- system	Doppel- dissociation
Triaethylamin . . .	—	—	—	138—390	monoklin	0
Tripropylamin . . .	—	—	—	173—74°	rhombisch	0
Pyridin . . . . .	—	—	—	144—45°	—	0
<i>N</i> -Methylpiperidin .	158—59°	—	zu Dimethyl- piperidiniumjodid	—	—	—
<i>N</i> -Benzylpiperidin .	193—94°	monoklin	0	als Bromid 193—94°	—	0
Chinolin . . . . .	—	—	—	151—52°	—	0
Kairolin . . . . .	118—19°	monoklin	zu Dimethyl- tetrahydrochinuo- liniumjodid	150—55°	triklin	wie Aethylester
<i>N</i> -Aethyltetrahydro- chinolin . . . . .	128—30°	—	0	—	—	—
Isokairolin . . . . .	156—57°	—	zu Dimethyl- tetrahydroisoichi- noliniumjodid	—	—	—
<i>N</i> -Aethyltetrahydro- isochinolin . . . . .	109—10°	—	0	—	—	—
<i>N</i> -Benzyltetrahydro- isochinolin . . . . .	154—55°	—	0	—	—	—
Dimethylanilin . . .	126—270	rhombisch	zu Trimethyl- aniliniumjodid	104—05°	triklin	wie Aethylester
Dimethyl- <i>p</i> -toluidin .	—	—	—	124—25°	monoklin	zu Trimethyl- <i>p</i> -tolylammo- niumjodid

168. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Paraldehyd auf *o*-Nitrosobenzoësäure.

(Eingegangen am 8. März 1902.)

Eine im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 732) enthaltene interessante Mittheilung des Hrn. Bamberger über die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosobenzol, giebt uns Veranlassung über einige Versuche kurz zu berichten, mit deren weiterer Ausführung wir eben beschäftigt sind.

Im vorigen Jahre<sup>1)</sup> haben wir gelegentlich unserer Studien über die Veränderungen, welche durch das Licht verschiedene Lösungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2045 [1901].