

Die isolierten Adsorptionsverbindungen der KJ-Gele enthielten, in Benzol erzeugt, 54.4% KJ, in Ätherlösung 67.0% KJ. Trotz des hohen Gehaltes an adsorbiert er organischer Substanz war, wie erwähnt, die Stabilität der Sole, gegenüber den jodkaliumreicher en Präparaten der beiden vorhergehenden Versuche nicht vermehrt.

41. E. Wedekind: Einseitige Addition einer Tertiärbase an ein Dihalogenid.

(35. Mitteilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Januar 1909.)

Nachdem Verbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom nunmehr eingehend untersucht sind, habe ich mich wieder den mehrsäurigen Ammoniumsalzen²⁾ zugewandt und zunächst die Bildungsmöglichkeiten von Verbindungen mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen untersucht. Daß eine direkte Verknüpfung zweier quartärer Ammoniumkomplexe, also eine vollkommene Analogie mit den Weinsäuren, kaum durchführbar ist, kann man schon aus älteren Beobachtungen von Harries und Haga³⁾ entnehmen. Relativ leicht zugänglich sind dagegen zweisäurige Ammoniumsalze, in denen die beiden Stickstoffkomplexe durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen getrennt sind. Ich habe schon früher gezeigt⁴⁾, daß derartige Salze in der Äthylenreihe nur durch Einwirkung von 2 Mol. Halogenalkyl auf ditertiäre Basen zugänglich zu sein scheinen, denn die Einwirkung von Äthylenjodid bzw. -bromid auf einwertige Basen vom Typus des *N*-Methyl-tetrahydrochinolins führt lediglich zu einer Halogenwasserstoff-Abspaltung. Dieses negative Ergebnis konnte event. mit dem relativ schwachen Additionsvermögen der betreffenden Basen in Zusammenhang stehen. Da es aber wichtig war, festzustellen, ob auch bei den zweisäurigen Salzen auf allen denkbaren Wegen identische Produkte entstehen, so habe ich zur Beantwortung dieser Frage eine relativ starke Tertiärbase, das *N*-Methyl-tetrahydroisochinolin (Isokairolin), auf ihr Verhalten gegen Äthylenbromid untersucht. Es

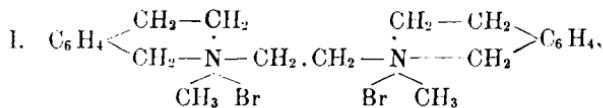
¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. diese Berichte 41, 2659 und 2802 ff. [1908].

²⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1165, 3796 ff. [1903] und 38, 1840 ff. [1905].

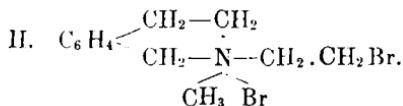
³⁾ Diese Berichte 31, 57 [1896]; vergl. auch E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes, 2. Auflage, 1907, S. 12.

⁴⁾ Vergl. diese Berichte 36, 3798 [1903].

zeigte sich, daß hier die Bildung eines quartären Salzes zwar eintritt, daß aber unter allen Umständen nur die eine H_2CBr -Gruppe mit der Tertiärbase zusammentritt; es entsteht also statt des erwarteten Dibromids,



das Monobromid des Bromäthyl-isokairoliniums.



Es gelingt auch nicht, durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Isokairolin das Salz (II) in das gewünschte Dibromid (I) überzuführen. *N*-Äthyl-tetrahydroisochinolin reagiert mit Äthylenbromid überhaupt nicht, und die Einwirkung von Äthylenjodid auf Isokairolin führt zu einem anormalen Salz, das noch nicht näher untersucht wurde. Somit liegen anscheinend sterische Hinderungen vor bei Versuchen zur Darstellung von quartären Äthylen-ammoniumsalzen auf dem Wege: Äthylenbromid + 2 Mol. Tertiärbase.

Das dem Dibromid (I) entsprechende Jodid kann natürlich auf dem anderen Wege — Äthylen-*bis*-tetrahydroisochinolin + 2 Mol. Methyljodid — leicht gewonnen werden; es stellt ein sehr stabiles Salz dar, das auch in das entsprechende Di-*d*-camphersulfonat verwandelt wurde, das sich indessen zur Aktivierung der zugrunde liegenden diquartären Base als nicht geeignet erwies.

Das ionisierbare Brom des Bromäthyl-isokairoliniumbromids (II) kann durch Umsetzung mit Jodkalium gegen Jod ausgetauscht werden; bei der Behandlung mit Silberoxyd wird indessen auch das Bromatom der Äthylengruppe herausgenommen, denn das aus der entstandenen Ammoniumbase gewonnene Chloroplatinat entspricht der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_4:(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OII})(\text{Cl})]_2\text{PtCl}_4$.

Bromäthyl-isokairolinium-bromid.

Ein Gemisch von 15 g Isokairolin und 9.6 g Äthylenbromid wird nach 14-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur fast völlig fest; nach dem Waschen mit Äther erhält man 15 g Rohprodukt, das wiederholt aus Alkohol-Äther bis zum konstanten Zersetzungspunkt 183° umkristallisiert wird.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NBr}_2$. Ber. C 42.98, H 5.07, N 4.17.
Gef. » 43.18, 42.75, » 5.40, 5.06, » 4.29, 4.25.

Die Brombestimmungen durch direkte Fällung ergaben ungefähr die Hälfte des Gesamtbroms; jedoch schwanken die Werte etwas, da anscheinend auch ein kleiner Teil des an Kohlenstoff gebundenen Broms schon bei geringer Temperaturerhöhung von den Silberionen mitgerissen wird. Das *d*-Camphersulfonat dieser Base ist sehr zerfließlich. Erhöhung der Temperatur bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf Isokairolin ändert an dem Ergebnis nichts.

Bromäthyl-isokairolinium-jodid.

Eine konzentrierte, wäßrige Lösung des Bromids wird mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt; das sofort ausfallende Jodid wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus Alkohol unter Zugabe von etwas Äther umkristallisiert.

$C_{12}H_{17}NBrJ$. Ber. C 37.69, H 4.45.
Gef. » 37.31, 37.58, » 4.42, 4.81.

Schüttelt man Bromid oder Jodid mit feuchtem Silberoxyd, neutralisiert die entstandene Base mit Salzsäure und fällt mit Platinchlorid, so erhält man ein bromfreies Chloroplatinat (s. oben).

$C_{24}H_{36}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.62. Gef. Pt 25.04, 25.01.

Äthylen-bis-isokairoliniumjodid.

3.2 g Äthylen-bis-tetrahydroisochinolin wurden in ca. 8 g Jodmethin gelöst; die Reaktion tritt schnell ein und wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ (6.3 g). Durch Umkristallisieren aus 96-prozentigem Alkohol erhält man ein farbloses, krystallinisches Pulver, das sich bei 232° zersetzt.

$C_{22}H_{30}N_2J_2$. Ber. J 44.09. Gef. J 44.39.

Lösungen des zugehörigen Chlorids — über die freie Base dargestellt — geben mit Goldchlorid und Platinchlorid krystallinische Niederschläge; das Chloroplatinat entspricht der Formel $C_{22}H_{30}N_2PtCl_6$.

Erwärmst man eine Lösung von 3 g Jodid in feuchtem Aceton mit 3.6 g *d*-camphersaurem Silber, so werden 2.3 g Jodsilber (ber. 2.4 g) abgeschieden; das im Vakuum eingeengte Filtrat hinterläßt einen Rückstand, der aus Eisessig + Äther umkristallisiert wird und bei 255° schmilzt. Das Dicamphersulfonat wurde fraktioniert krystallisiert; die einzelnen Fraktionen zeigten aber keine wesentlichen Unterschiede im Drehungsvermögen:

Polarisation der Schlußfraktion: 0.3460 g, in 25 ccm Wasser gelöst, im 2-dem-Rohr: $\alpha = + 0.38\%$, wonach $[\alpha]_D = + 13.73^\circ$ und $[M]_D = + 107.65^\circ$ ($[M]_D$ für zwei Camphorsulfosäure-Ionen = + 103.4°).

Die aus den Camphersulfonaten regenerierten Jodide erwiesen sich als inaktiv.

Die hier beschriebenen Versuche wurden auf meine Veranlassung von Hrn. Gustav John ausgeführt.

Tübingen, Ende Dezember 1908.

**42. E. Wedekind und Woldemar Mayer:
Quartäre Amin-ammoniumsalze, ein neuer Typus des asymmetrischen Stickstoffs.**

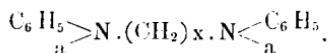
(36. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

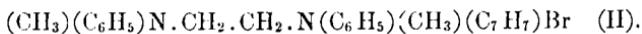
(Eingegangen am 6. Januar 1909).

Wie sich aus der voranstehenden Mitteilung ergibt, können zweisäurige quartäre Ammoniumsalze nur auf dem Wege: ditertiäre Aminbasen + 2 Mol. Halogenalkyl bereitet werden.

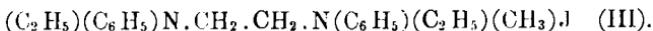
Wir haben nunmehr verschiedene ditertiäre Basen auf ihre Additionsfähigkeit hin untersucht; es zeigte sich, daß diese abhängt einerseits von der Länge der mittelständigen Kette, d. h. von der Anzahl dervorhandenen Methylengruppen, andererseits von der Größe (Gruppen gewicht) der vorhandenen Radikale. Es handelte sich dabei um Basen vom Typus



Ist $x = 2$ und $a = \text{C}_2\text{H}_5$, so wird das Halogenalkyl — in diesem Fall Benzylbromid — überhaupt nicht addiert, wohl aber, wenn auch langsam, bei Verlängerung der mittleren Kette um eine Methylengruppe; ist $x = 3$ und $a = \text{CH}_3$, so wird Benzylbromid an beiden tertiären Stickstoffatomen schnell aufgenommen: Bildung des diquartären Salzes $\text{Br}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Br}$ (I); ist endlich $x = 2$ und $a = \text{CH}_3$, so addiert nur das eine Stickstoffatom¹⁾ Benzylbromid, und es entsteht ein neuer Typus von einsäurigen asymmetrischen Ammoniumsalzen:



Ein analoges Amin-ammoniumsalz entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Äthylens-*bis*-äthylauolin:



¹⁾ Unter noch nicht aufgeklärten Bedingungen scheint auch das zweite Stickstoffatom reagieren zu können; s. experimenteller Teil.