

Hr. Seibt, Dr. H., Kukan bei Gablonz in Böhmen (durch A. Werner und H. Staudinger);

» Wrede, Dr. Fr., Chirurg. Klinik, Jena (durch W. Schneider und W. Schlenk);

» Arkel, A. E. van, L. Jansstr. 25 { (durch P. van
» Zanden, J. M. van der, Amster- { Utrecht } Romburgh
damsche Straatweg 84 { u. E. Cohen).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

1933. Simonis, H., Die Cumarine. Stuttgart 1916.

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

W. Mecklenburg: Über Adsorption, ein Bericht, erstattet vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

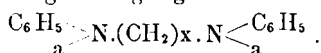
Mitteilungen.

81. E. Wedekind und Wold. Mayer: Über das Verhalten ditertiärer aromatischer Basen gegen Halogenalkyle.

Über das asymmetrische Stickstoffatom. 49.¹⁾

(Eingegangen am 11. März 1916.)

Vor einigen Jahren wurden systematische Versuche²⁾ über die Additionsfähigkeit³⁾ ditertiärer aromatischer Basen gegenüber Halogenalkylen (2 Mol.) mitgeteilt. Es zeigte sich, daß diese abhängt einerseits von der Anzahl der Kohlenstoffatome, welche die beiden Stickstoffatome verknüpfen, andererseits von dem Gruppengewicht der eingeführten Radikale. Zugrunde gelegt wurde der Typus:



¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. A. 401, 326 ff. [1913] und A. 404, 322 ff. [1914].

²⁾ B. 42, 303 ff. [1909]. Über den asymmetrischen Stickstoff. 36.

³⁾ Früher wurde schon gezeigt, daß zweisäurige quartäre Ammoniumbasen nur auf diesem Wege, nicht aber durch Addition eines Dihalogenides an 2 Mole Tertiärbase gewonnen werden können; vergl. B. 42, 300 [1909].

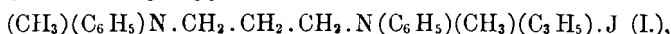
Ist z. B. $a = \text{CH}_3$ und $x = 3$, so wird Benzylbromid an beiden tertiären Stickstoffatomen schnell aufgenommen (Bildung des diquartären Salzes); ist $x = 2$, so addiert nur das eine Stickstoffatom Benzylbromid unter Bildung eines sogen. Amin-ammoniumsalzes: $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_2)_2.\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Br}$. Ist endlich $x = 1$ oder $a = \text{C}_2\text{H}_5$ und $x = 1$ oder 2, so wird Benzylbromid überhaupt nicht aufgenommen.

Im Folgenden soll nun über einige weitere Versuche nach dieser Richtung berichtet werden, welche zum Teil die Grundlage für das in der nächsten Mitteilung (S. 942 dieses Heftes) über den asymmetrischen Stickstoff behandelte Problem bilden.

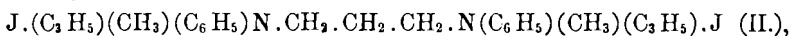
Es wurde seinerzeit schon gezeigt, daß es bei geeigneter Variation von Base und Halogenalkyl möglich ist — je nach Wahl der Versuchsbedingungen —, das diquartäre Salz oder das Amin-ammoniumsalz zu erhalten. Letzteres ist deswegen von Wichtigkeit, weil die dem tertiären Stickstoffatom event. noch innewohnende Additionsfähigkeit die Aufnahme eines anderen Halogenalkyls gestatten sollte (s. nachstehende Arbeit). Das war nun bei dem bereits früher beschriebenen Methyl-äthyl-phenyl-[(äthyl-phenyl-amino)-äthyl]-ammoniumjodid¹⁾,



nicht der Fall. Wesentlich günstiger liegt eine bereits früher versuchte Kombination (in obigem Schema $a = \text{CH}_3$, $x = 3$ und Allyljodid): Unter geeigneten Versuchsbedingungen bildet sich durch Einwirkung von 1 Mol Allyljodid auf 1 Mol Trimethylen-bis-monomethylanilin das Amin-ammoniumsalz: Methyl-allyl-phenyl-[(methyl-phenyl-amino)-propyl]-ammoniumjodid,



während mit überschüssigem Allyljodid (mehr als 2 Mole) das Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-allyl-ammoniumjodid),



entsteht. Das diquartäre Salz ist das unbeständigere. Das Amin-ammoniumsalz (I.) besitzt noch Additionsvermögen (s. weiter unten).

Alle Versuche, durch Einwirkung von 1 Mol Benzylbromid auf Trimethylen-bis-methylanilin das entsprechende Amin-ammoniumsalz darzustellen, waren vergeblich: es bildet sich stets das schon früher beschriebene Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammo-

¹⁾ Dieses Amin-ammoniumsalz bildet sich aus Äthylen-bis-äthylanilin und Jodmethyl, während das diquartäre Salz durch Einwirkung von Dimethylsulfat über das zunächst entstandene methylschwefelsaure Salz erhalten wird.

niumbromid), während eine entsprechende Menge Ditertiärbase unverändert bleibt.

Endlich wurden mit der Methyl-äthyl-phenyl-[(äthyl-phenyl-amino)-äthyl]-ammonium-Base Spaltungsversuche gemacht; es wurden aber weder mit dem *d*-Camphersulfonat noch mit dem *d*-Bromcamphersulfonat positive Resultate erzielt. Diese Base verhält sich also nach dieser Richtung viel ungünstiger, als das früher beschriebene Phenyl-methyl-benzyl-[(methyl-phenyl-amino)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, welches auffallend leicht in die optischen Komponenten zerlegt werden kann. Gleichfalls ergebnislos verliefen Aktivierungsversuche mit dem Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammoniumhydroxyd), das auch in Form seiner Salze mit inaktiven Aminen bisher keine isomeren Modifikationen lieferte.

Methyl-phenyl-allyl-[(methyl-phenyl-amino)-propyl]-ammoniumjodid (Formel I).

Äquimolekulare Mengen Trimethylen-bis-methylanilin¹⁾ und frisch destilliertes Allyljodid werden zusammengerieben; hierbei ist vorsichtige Kühlung von außen erforderlich, um völlige Verharzung durch spontane Reaktionswärme zu verhüten. Einige Zeit nach erfolgter Lösung ist die dünnflüssige Masse erstarrt; sie wird in Methylalkohol gelöst und sehr vorsichtig — damit das Salz nicht ölig ausfällt — mit Äther versetzt. Bei Verwendung von peinlich gereinigten Ausgangsstoffen ist die Ausbeute fast quantitativ; andernfalls erhält man wertlose braune Harze. Der Zersetzungspunkt dieses Amin-ammoniumjodids ist unscharf und liegt bei 128°.

0.1537 g Sbst.: 0.3207g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.3709 g Sbst.: 0.2074 g AgJ.

C₂₀H₂₇N₂J. Ber. C 56.84, H 6.44, J 30.07.
Gef. » 56.99, » 6.58, » 30.25.

Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-allyl-ammoniumjodid)
(Formel II).

1 Mol Trimethylen-bis-methylanilin wird mit 2½ Molen frisch destilliertem Allyljodid unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln zusammengerührt und 2 Tage sich selbst überlassen. Die entstandene kompakte Masse muß nach dem Zerkleinern sehr vorsichtig aus kalten Lösungsmitteln (am besten aus Alkohol-Äther) umkrySTALLISIEREN werden, da sonst leicht Zersetzung eintritt.

¹⁾ Vergl. E. Fröhlich, B. 40, 764 [1907].

Der Zersetzungspunkt ist unscharf und liegt bei 117°.

0.1427 g Sbst.: 0.2433 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.2684 g Sbst.: 0.2148 g AgJ.

C₂₃H₃₂N₂J₂. Ber. C 46.76, H 5.48, J 43.02.
Gef. » 46.50, » 5.62, » 43.26.

Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammonium-bromid)

entsteht auch, wenn nur ein Mol¹⁾ Benzylbromid auf Trimethylen-bis-methylanilin (1 Mol) einwirkt. Die nach wenigen Stunden erstarrte Mischung wird aus Methylalkohol-Äther ohne jede Erwärmung umkrystallisiert. Zersetzungspunkt 195—197°.

0.4132 g Sbst.: 0.2637 g AgBr.

C₃₁H₃₆N₂Br₂. Ber. Br 26.82. Gef. Br 27.16.

Methyl-äthyl-phenyl-[(äthyl-phenyl-amino)-äthyl]-ammoniumjodid.

Den früheren Angaben ist lediglich hinzuzufügen, daß das Umkrystallisieren am besten aus siedendem Methylalkohol erfolgt; der Zersetzungspunkt des reinen Salzes liegt bei 182°.

0.1857 g Sbst.: 0.3775 g CO₂, 0.2257 g H₂O. — 0.4246 g Sbst.: 0.2415 g AgJ. — 0.3897 g Sbst.: 0.2200 g AgJ.

C₁₉H₂₇N₂J. Ber. C 55.57, H 6.63, J 30.95.
Gef. » 55.44, » 6.80, » 30.74, 30.52.

Methyl-äthyl-phenyl-[(äthyl-phenyl-amino)-äthyl]-ammonium-*d*-camphersulfonat.

Die Umsetzung des Jodids mit *d*-Silbercamphersulfonat erfolgt in mäßig warmer methylalkoholischer Lösung. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers wird die Lösung unter vermindertem Druck bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; aus der Mutterlauge krystallisierte ein weiterer Anteil. Farblose, rechteckige Tafeln vom Zersetzungspunkt 150°.

0.1681 g Sbst.: 0.4160 g CO₂, 0.1255 g H₂O. — 0.5213 g Sbst.: 0.2452 g BaSO₄.

C₂₉H₄₂O₄N₂S. Ber. C 67.65, H 8.23, S 6.23.
Gef. » 67.49, » 8.35, » 6.46.

Die beiden oben erwähnten Fällungen wurden einzeln in 14 Fraktionen durch Krystallisation aus Methylalkohol und Äther zerlegt.

¹⁾ Vergl. Wedekind und Mayer, B. 42, 309 [1909].

Das Ergebnis der polarimetrischen Messungen in einer Reihe ist aus nachstehender Tabelle¹⁾ zu ersehen.

Nr.	Subst. in g	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	0.1960	+ 0.20°	+ 10.20°	+ 52.49°
3	0.1868	+ 0.19°	+ 10.18°	+ 52.36°
5	0.3094	+ 0.31°	+ 10.02°	+ 51.54°
7	0.1780	+ 0.18°	+ 10.11°	+ 52.02°
9	0.2191	+ 0.22°	+ 10.04°	+ 51.65°
11	0.1685	+ 0.17°	+ 10.09°	+ 51.90°
13	0.2293	+ 0.23°	+ 10.03°	+ 51.60°
14	0.2473	+ 0.25°	+ 10.11°	+ 52.00°

Die Molekulardrehungen liegen sämtlich dem molekularen Drehwert des *d*-Camphersulfosäure-Ions ($[M]_D = + 51.7^\circ$) sehr nahe: eine Spaltung ist nicht eingetreten. Tatsächlich erwiesen sich bei allen Fraktionen die durch Fällung mit Jodkalium hergestellten Jodide als inaktiv.

Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammonium-*d*-camphersulfonat).

Die Umsetzung erfolgt in bekannter Weise in methylalkoholischer Lösung; Erwärmen über 30° ist zu vermeiden. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 172°.

0.1938 g Sbst.: 0.4832 g CO₂, 0.1264 g H₂O. — 0.4011 g Sbst.: 0.2199 g BaSO₄.

C₅₁H₆₄O₈N₂S₂. Ber. C 68.25, H 7.20, S 7.15.

Gef. » 68.01, » 7.30, » 7.36.

Die Fraktionierung dieses Camphersulfonats (30 g) erfolgte aus einem Gemisch von Methylalkohol und Essigester unter Zugabe von Äther. Die aus diesen Fraktionen regenerierten Jodide bzw. Bromid erwiesen sich als inaktiv.

Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammonium-*d*-bromcamphersulfonat).

Darstellung wie oben. Das sehr hygroskopische Salz wird aus Methylalkohol und Äther umkrystallisiert. Der Zersetzungspunkt liegt bei 210°.

0.1567 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.5599 g Sbst.: 0.2381 g BaSO₄. — 0.6272 g Sbst.: 0.2252 g AgBr.

¹⁾ Die angegebenen Substanzmengen waren in 10 ccm Methylalkohol gelöst und wurden in einem 1-dm-Rohr polarisiert.

$C_{51}H_{46}O_8N_2Br_2S_2$. Ber. C 57.92, H 6.10, S 6.07, Br 15.14.
 Gef. » 57.79, » 6.31, » 6.17, » 15.28.

Die Fraktionierung geschah in derselben Weise wie bei dem Camphersulfonat, nur mußte auf sorgfältigen Ausschluß von Luftfeuchtigkeit geachtet werden. Die bei der Polarisierung der einzelnen Fraktionen erhaltenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt (die angegebenen Substanzmengen wurden in 10 ccm Äthylalkohol gelöst; 1-dm-Rohr).

Nr.	Subst in g	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	0.2362	+ 1.23°	+ 52.08°	+ 550.2°
2	0.2219	+ 1.15°	+ 51.82°	+ 547.6°
3	0.3004	+ 1.56°	+ 51.93°	+ 547.4°
4	0.1812	+ 0.93°	+ 51.33°	+ 542.3°
5	0.1497	+ 0.76°	+ 50.77°	+ 536.4°
6	0.2153	+ 1.12°	+ 52.02°	+ 549.7°
7	0.2756	+ 1.43°	+ 51.89°	+ 548.2°
8	0.1976	+ 1.02°	+ 51.62°	+ 545.4°
9	0.2524	+ 1.34°	+ 53.09°	+ 560.9°
10	0.3015	+ 1.53°	+ 50.75°	+ 536.2°

Die Werte für $[M]_D$ liegen fast alle in der Nähe der Zahl 540 (Molekularrotation von zwei Bromcamphersulfosäure-Ionen). Daß eine Spaltung nicht eingetreten war, ergab sich auch aus der Inaktivität der aus den einzelnen Fraktionen regenerierten Bromide.

Äthylen-bis-(äthyl-methyl-phenyl-ammoniumbromid).

Die Darstellung geschah in der früher für das entsprechende Jodid beschriebenen Weise aus Äthylen-bis-äthylanilin und Dimethylsulfat; auf Zugabe von Bromkalium fällt ein farbloses, ziemlich unbeständiges Salz heraus, das sehr vorsichtig aus Alkohol und Äther umkrystallisiert werden muß. Der Zersetzungspunkt ist sehr unscharf und liegt gegen 112°.

0.1612 g Sbst.: 0.3082 g CO_2 , 0.0934 g H_2O . — 0.3218 g Sbst.: 0.2605 g AgBr.

$C_{20}H_{30}N_2Br_2$. Ber. C 52.33, H 6.60, Br 34.89.
 Gef. » 52.15, » 6.48, » 34.45.

Dieses Bromid zersetzt sich beim Aufbewahren noch schneller als das früher beschriebene Jodid.