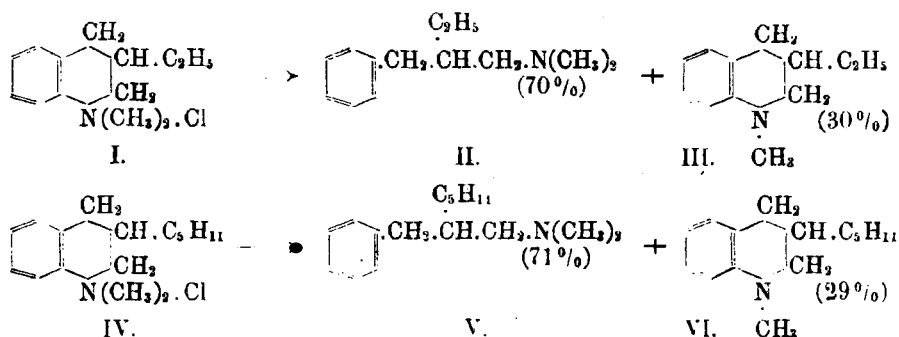


**233. Julius v. Braun: Die relative Festigkeit cyclischer Basen (IX. Mitteilung).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. April 1923.)

In bezug auf das Verhalten der in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff methylierten Tetrahydro-chinoliniumchloride gegen Natrium-amalgam war festgestellt worden<sup>1)</sup>, daß sie im selben Umfang eine Ringsprengung erleiden, wie das Tetrahydro-chinolin selber, daß also die Festigkeit des stickstoff-haltigen Ringes durch Einfügen von Methylgruppen nicht beeinflußt wird. Es war danach vorausszusehen, daß auch die Einführung von größeren aliphatischen Ketten keinen sehr beträchtlichen Einfluß auf die Ringfestigkeit des Tetrahydro-chinolins ausüben würde. Zur Prüfung dieser Frage zog ich das kürzlich<sup>2)</sup> beschriebene  $\beta$ -Äthyl- und  $\beta$ -Amyl-tetrahydrochinolin heran. Wie Hr. Dr. Seemann feststellen konnte, werden beide — in Form ihrer quartären Chloride (I und IV) — in nachstehendem Umfang angegriffen:



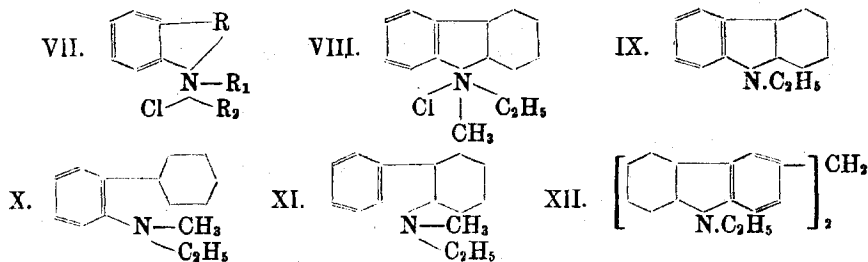
Da die Menge der offenen fett-aromatischen Amine beim Tetrahydro-chinolin und dessen drei C-Methylderivaten 60% beträgt, so ersieht man, daß die Vergrößerung der Seitenketten den Ring der Aufspaltung zwar zugänglicher macht, doch ist der Einfluß kein übermäßig groß, ebenso wie er nur wenig in die Erscheinung tritt, wenn im quartären Dimethyl-tetrahydrochinoliniumchlorid eine der am Stickstoff befindlichen Methylgruppen durch einen größeren Komplex ersetzt wird<sup>3)</sup>.

Ob ein solches quartäres Chlorid vom Typus VII unter dem Einfluß des Natrium-amalgams, soweit es nicht im Ring gesprengt wird, den kleineren oder den größeren von den zwei Alkylresten  $R_1$  und  $R_2$  verliert, habe ich verschiedentlich in der Hydro-chinolin- und Hydro-indol-Reihe festzustellen versucht, konnte aber der experimentellen Schwierigkeiten wegen die Frage noch nicht mit Sicherheit entscheiden, wenn auch alle Anzeichen dafür sprachen, daß der kleinere Rest eine Abstoßung erfährt<sup>4)</sup>. Eine sichere Entscheidung gelang erst, als ich zum Hexahydro-carbazol-Gebiet griff.

Wie Hr. Dr. Ritter am Chlormethylat des kürzlich<sup>5)</sup> dargestellten N-Äthyl-hexahydro-carbazols feststellen konnte, wird daraus neben

<sup>1)</sup> B. 49, 2613 [1916], 55, 3803 [1922].      <sup>2)</sup> B. 55, 3779 [1922]

<sup>3)</sup> B. 49, 501 [1912].      <sup>4)</sup> vergl. z. B. B. 49, 507 [1912].



den Verbindungen X und XI (die hier in viel größerem Umfang als beim Dimethyl-hexahydrocarbazolchlorid<sup>6)</sup> entstehen) Äthyl- und nicht Methyl-hexahydrocarbazol gebildet, so daß zweifellos der kleinere von beiden Alkylresten sich vom Stickstoff löst, entsprechend den auch sonst für die Hafffestigkeit von Alkylresten am Stickstoff geltenden Gesetzen<sup>7)</sup>. Durch diese und durch die früheren Feststellungen dürften nunmehr alle mit der Natrium-amalgam-Spaltung cyclischer Basen zusammenhängende Fragen in ihren wesentlichen Punkten eine Beantwortung erfahren haben.

### Beschreibung der Versuche.

Wenn man das vor nicht langer Zeit<sup>8)</sup> beschriebene quartäre Jodmethylat des  $\beta$ -Äthyl-tetrahydrochinolins mit Chlorsilber in das Chlorid verwandelt und dieses in der üblichen Weise mit Natrium-amalgam behandelt, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute eine Base, die unter 13 mm zwischen 116° und 130° — der Hauptmenge nach um 120° — siedet und sich als nicht einheitlich erweist. Bei der Kondensation mit Formaldehyd (0.5 Mol.) und Salzsäure und Alkalischemachen erhält man fast den dritten Teil als eine mit Wasserdampf nicht flüchtige, dickölige, beim Erkalten zu einem Glas erstarrende Masse, während 70% sich als flüchtig erweisen und nach dem Trocknen unter 12 mm bei 112—114° sieden.

0.1874 g Sbst.: 0.5608 g CO<sub>2</sub>, 0.1887 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 81.61, H 11.08. Gef. C 81.64, H 11.27.

Die Base zeigt, im Gegensatz zum ursprünglichen Basengemisch, keine Spur von Färbung mit salpetriger Säure, liefert ein öliges Chlorhydrat, ein sehr schön aus Alkohol in dicken, rhombischen Säulen krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 132° und vereinigt sich, auch in ätherischer Verdünnung, mit Jodmethyl recht schnell und restlos zu einem einheitlichen Jodmethylat, das je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 155—160° schmilzt.

0.1590 g Sbst.: 0.1117 g AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>NJ. Ber. J 38.09. Gef. J 37.97.

Das gleichfalls (l. c.) bereits beschriebene quartäre Jodmethylat des  $\beta$ -Amyl-tetrahydrochinolins verhält sich nach der Umwandlung in das Chlorid in quantitativer Beziehung nur ganz wenig verschieden von der Äthylverbindung. Die bei der Reaktion entstehende Rohbase siedet unter 14 mm bei 155—170° (Hauptmenge um 160°), färbt sich lebhaft mit salpetriger Säure und geht mit Formaldehyd zu nicht ganz 30% in ein festes, glasartiges Kondensationsprodukt über. Der vom Formaldehyd nicht angegriffene Teil (71%) siedet unter 11 mm bei 147—149°.

<sup>5)</sup> B. 55, 3792 [1922]. <sup>6)</sup> B. 49, 2613 [1912].

<sup>7)</sup> vergl. z. B. J. v. Braun und J. Weismantel, B. 55, 3165 [1922].

<sup>8)</sup> B. 55, 3779 [1922].

0.1674 g Sbst.: 0.5047 g CO<sub>2</sub>, 0.1810 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>N. Ber. C 82.33, H 11.7, Gef. C 82.25, H 12.1,

zeigt keine Färbung mit salpetriger Säure, liefert ein öliges Chlorhydrat, ein schön krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 97° und vereinigt sich mit Jodmethyl schnell und restlos zu einem einheitlichen, aus heißem Wasser gut krystallisierenden quartären Jodid vom Schmp. 95°.

0.1305 g Sbst.: 0.808 g AgJ.

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>NJ. Ber. J 33.82. Gef. J 33.43.

Die Möglichkeit, den Hydrocarbazol-Komplex zur Beantwortung der Frage heranzuziehen, ob durch nascierenden Wasserstoff der kleinere oder größere offene Rest in einem Produkt VII abgestoßen wird, ergab sich durch die sehr willkommene Beobachtung, daß das vom *N*-Äthyl-hexahydrocarbazol sich ableitende Diphenyl-methan-Derivat XII ähnlich dem früher<sup>9)</sup> beschriebenen *N*-Methylderivat rein und gut krystallisiert gefaßt werden kann und sich von der *N*-Methylverbindung ganz verschieden erweist. Es bildet sich in quantitativer Ausbeute, wenn man Äthyl-hexahydrocarbazol 8 Stdn. mit Formaldehyd (0.5 Mol.) und Salzsäure erwärmt, fällt fest aus und läßt sich aus verd. Alkohol gut umkrystallisieren. Der Schmp. liegt bei 89—90°, während die Methylverbindung sich bei 183° verflüssigt.

0.1562 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 743 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 6.76. Gef. N 6.85.

Auch das Dijodmethylat, das sich recht leicht bildet, ist gut krystallisiert und schmilzt bei 83—84°.

0.1802 g Sbst.: 0.1224 g AgJ.

C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. J 36.5. Gef. J 36.72.

Reduziert man nun das Jodmethylat des Äthyl-hexahydrocarbazols (nach Ersatz des Jods durch Chlor) und behandelt das mit Natrium-amalgam in theoretischer Ausbeute gebildete Basengemisch mit Formaldehyd, so erhält man nach dem Alkalisichmachen und Durchleiten von Wasserdampf einen Rückstand, der fest wird und sich als die soeben beschriebene reine Äthylverbindung der Diphenyl-methan-Reihe erweist. Sie wurde zur Kontrolle noch durch das Jodmethylat (Schmp. 84°, gef. J 36.3%) identifiziert.

Die Ausbeute ist eine geringere als beim *N*-Methyl-hexahydrocarbazol, denn sie beträgt 60% gegenüber den dort gefundenen 88%. Dementsprechend ist die Menge der Aufspaltungsprodukte (X und XI) bedeutender. Man erhält sie nach dem Abtreiben mit Wasserdampf als scheinbar einheitliches unter 12 mm bei 145—148° siedendes Produkt.

0.1427 g Sbst.: 0.4327 g CO<sub>2</sub>, 0.1325 g H<sub>2</sub>O. — 0.1228 g Sbst.: 6.9 ccm N (16°, 742 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 82.88, H 10.67, N 6.45,

Gef. » 82.73, » 10.39, » 6.47,

dessen Salze aber — insbesondere das gut krystallisierte von 150—160° sich verflüssigende Pikrat — keine einheitlichen Schmelzpunkte zeigen und das sich bei mehrstündigem Erwärmen mit Jodmethyl nur unvollständig damit verbindet. Die Hauptmenge (fast  $\frac{3}{4}$  d. h. 30% des Rohbasengemisches) vereinigt sich nicht mit Jodmethyl. Sie besitzt Dimethylanilin-Geruch, siedet unter 12 mm bei 147—149°.

0.1208 g Sbst.: 0.3670 g CO<sub>2</sub>, 0.1128 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 82.88, H 10.67. Gef. C 82.87, H 10.45,

<sup>9)</sup> B. 49, 2621 [1916].

liefert ein scharf bei  $164^{\circ}$  schmelzendes Pikrat und entspricht zweifellos der Formel X. Das daneben in untergeordneter Menge ( $\frac{1}{4}$  d. h. 10% des Rohbasengemisches) gebildete Jodmethylat, das ein Abkömmling von XI sein muß, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, läßt sich gut umkrystallisieren und schmilzt dann bei  $186^{\circ}$ .

0.2363 g Sbst.: 0.1527 g AgJ.

$C_{16}H_{26}N_2$ . Ber. J 35.33. Gef. J 35.0.

Es ist bemerkenswert, daß beim *N*-Äthyl-hexahydrocarbazol nicht nur die Gesamtausbeute an den Aufspaltungsprodukten gegenüber der Methylverbindung eine Vermehrung erfährt, sondern daß auch das relative Verhältnis der isomeren Basen X und XI ein anderes ist: es wird in der Methylreihe durch die Zahlen 3.6:8.4 d. h. 30:70 ausgedrückt, der Ersatz des *N*-Methyls durch *N*-Äthyl lockert also ganz bedeutend die Bindung des Stickstoffs an den hydroaromatischen Kern und festigt die Verknüpfung mit dem Benzolring.

## 234. Julius v. Braun und Paul Engelberts: Gemischte organische Sulfide und Bromcyan.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. April 1923.)

Schon vor längerer Zeit stellte Cahours<sup>1)</sup> fest, daß Dimethylsulfid,  $(CH_3)_2S$ , wenn man es im Rohr mit Bromcyan erwärmt, Methylrhodanid,  $CH_3.SCN$ , und Trimethylsulfoniumbromid,  $(CH_3)_3S.Br$ , liefert, was auf eine primär nach der Gleichung  $(CH_3)_2S + BrCN = CH_3.SCN + CH_3.Br$  stattfindende Umsetzung schließen läßt. Daß dabei als Zwischenprodukt die Additionsverbindung,  $(CH_3)_2(CN)S.Br$ , auftritt, kann wohl nach Analogie mit dem in neuerer Zeit untersuchten Verhalten des Bromcyans gegenüber tertiären Aminen<sup>2)</sup> und Arsinen<sup>3)</sup> bestimmt angenommen werden. Für die Amine und Arsine hat sich nun herausgestellt, daß bei Gegenwart verschiedener organischer Reste am Stickstoff resp. Arsen, der Reaktionsverlauf im allgemeinen ein eindeutiger ist und die Reste in der Reihenfolge ihrer Haftfestigkeit, die ihrer Größe parallel läuft, abgelöst werden. Das ist insbesondere der Fall beim Stickstoff, wo die Verhältnisse sehr eingehend untersucht worden sind, und wo diese Gesetzmäßigkeit nur ganz selten (z. B. bei gleichzeitiger Anwesenheit des Allyl- und Benzylrestes<sup>4)</sup>) durchbrochen wird; nicht ganz so einfach scheinen die Verhältnisse bei den weniger eingehend untersuchten Arsen-Derivaten zu liegen, wo bemerkenswerterweise der Äthyl- und Propylrest nebeneinander als Äthylbromid und Propylbromid austreten. Da das Verhalten gegen Bromcyan die für die Valenzlehre wichtige Frage nach der Haftfestigkeit von Resten verschiedener Größe und Struktur zu beantworten in der Lage ist, haben wir als drittes Element neben dem Stickstoff und Arsen noch den Schwefel in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, um auch hier am Beispiel der gemischten Sulfide festzustellen, ob der Reaktionsverlauf ein eindeutiger ist und welchem Gesetz er gehorcht.

<sup>1)</sup> A. 90, 94 [1854].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, B. 33, 1438 [1900] und folgende Jahrgänge.

<sup>3)</sup> H. Steinkopf, H. Donat und P. Jaeger, B. 55, 2597 [1922].

<sup>4)</sup> vergl. weiter unten.