

wollen diese Versuche mit sorgfältig gereinigtem Material nochmals wiederholen und auch auf andere Pyridinbasen, besonders auf β -Picolin, α, α' -Dimethyl- und auf α, γ, α' -Trimethyl-Pyridin ausdehnen.

Hrn. Dr. Ibele sagen wir besten Dank für seine werthvolle Hülfe.
München, 23. November 1905.

682. E. Wedekind und E. Fröhlich: Ueber die Activirung der Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase.

(XXI. Mittheilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. November 1905.)

Vor kurzem berichteten wir über die Spaltung der Propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase in die optischen Antipoden; wir erwähnten bei dieser Gelegenheit, dass wir uns mit Hrn. H. O. Jones zur Vermeidung von Collisionen über eine Arbeitstheilung auf diesem Gebiete geeinigt hätten, und zwar in der Art, dass wir das von uns schon vor Jahresfrist in Angriff genommene Studium der Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase zu Ende führen wollten, während dem englischen Collegen die Bearbeitung der entsprechenden Isopropyl- und *n*-Butyl-Base reservirt blieb. Nachdem Hr. Jones uns inzwischen brieflich mitgetheilt hat, dass er diese — nach unserer Meinung ganz unzweideutige — Verabredung missverstanden und ebenfalls die Activirung der Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase durchgeführt habe, sehen wir uns veranlasst, schon jetzt unsere diesbezüglichen eigenen Versuche zu veröffentlichen²⁾, obwohl dieselben noch nicht ganz abgeschlossen sind, namentlich in Bezug auf die Ermittlung des Maximaldrehwerthes des optisch-activen Kations.

Es war uns hauptsächlich darum zu thun, die principielle Spaltbarkeit des asymmetrischen Stickstoffcomplexes $\cdot N(i. C_4H_9)(C_7H_7)(C_6H_5)(CH_3)$ darzuthun: während aber bei [der Propyl-benzyl-phenyl-

¹⁾ Frühere Mittheilungen, s. diese Berichte **32**, 511 ff., 517 ff., 1408 ff., 3561 ff. [1899]; **34**, 3898 ff. [1901]; **35**, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; **36**, 1158 ff., 1163 ff., 3791 ff., 3796 ff. [1903]; **37**, 2712 ff., 3894 ff. [1904]; **38**, 436 ff., 1838 ff., 3438 ff. [1905]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. **318**, 90 ff. [1901] und Zeitschr. für physikal. Chem. **45**, 235 ff. [1903].

²⁾ Hr. Jones erhebt zwar keine Prioritätsansprüche, gedenkt aber, im Laufe des Decembers zur Publication seiner Versuche zu schreiten.

methyllumoniumbase eine theilweise Activirung schon durch fractionirte Krystallisation des *d*-Camphersulfonates gelang, war es nicht möglich, das entsprechende Salz der Isobutylreihe in Fractionen von verschiedenem molekularem Drehungsvermögen zu zerlegen; auch Methylformiat als Solvenz führte nicht zum Ziel. Hingegen leistete das *d*-Bromcamphersulfonat wieder gute Dienste; allerdings konnte eine so glatte Spaltung, wie in der Propylreihe, nicht bewirkt werden: es bedurfte einer ganzen Reihe von Fractionirungen, in denen die Molekularrotation von $+270^\circ$ schrittweise herunterging, um schliesslich das entgegengesetzte Vorzeichen anzunehmen. Die letzte Fraction zeigt $[M]_D = -8.78^\circ$, woraus sich die Molekularrotation des activen Kations zu -279° berechnet. Wie bei der früher beschriebenen Propylbase ist also das *d*-Bromcamphersulfonat der Linksbase das schwerer lösliche; der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Bromcamphersulfonate war aber nicht gross genug, um auch eine Isolirung des Salzes der Rechtsbase zu gestatten. Letztere wird wohl nur mit Hülfe des *l*-Bromcamphersulfonates zugänglich sein. Zu bemerken ist, dass unser Material in der oben erwähnten letzten Fraction derartig zusammengeschmolzen war, dass an eine erfolgreiche weitere Fractionirung nicht zu denken war. Jedenfalls war der Grenzwert der Molekularrotation des *l*-Ammonium-*d* Bromcamphersulfonates noch nicht ganz erreicht¹⁾; dazu sind viel grössere Substanzmengen erforderlich, als uns bisher zur Verfügung standen.

Das aus dem *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Base in der üblichen Weise dargestellte Isobutyl-benzyl-phenyl-methyllumoniumjodid erwies sich als linksdrehend: die letzte Fraction lieferte ein Salz von der specifischen Drehung -91.6° und von der Molekularrotation -349° (in alkoholischer Lösung); diese Werthe sind fast dieselben, wie bei dem früher erhaltenen *l*-Propylammoniumsalz ($[M]_D = -354^\circ$). Die Geschwindigkeit der Autoracemisation in Chloroformlösung scheint bei dem Isobutylsalz besonders gross zu sein: in etwa 25 Minuten war die Molekularrotation bei Zimmertemperatur auf den halben Werth zurückgegangen. Das Jodid wird voraussichtlich ein geeignetes Untersuchungsobject sein, um den Einfluss der Temperatur auf die Selbstracemisation zu studiren.

Endlich ist zu erwähnen, dass das inactive Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid, welches als ein molekulares Gemenge der beiden Antipoden anzusprechen ist, in guter Ausbeute durch Addition von Benzyljodid an Isobutylmethylanilin erhalten wird.

¹⁾ Nach brieflicher Mittheilung von Hrn. H. O. Jones kann man durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation zu einer Molekularrotation von 327° (für das basische Ion) gelangen.

Die bisher von Jones und uns ermittelten molekularen Drehwerthe in einer homologen Reihe von asymmetrischen Ammoniumsalzen haben wir in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:

| Aethyl- | Propyl- | Isopropyl- | Allyl- | Isobutyl- | Isoamyl- |
|---------|--------------------------------------|------------|--------|-----------|----------|
| | (benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid) | | | | |
| 30° | 354° | 428° | 206.4° | 349° | 478° |

Ueber ein weiteres actives Ammoniumsalz — der *p*-Phenetidinreihe angehörig — gedenken wir demnächst berichten zu können.

Experimentelles.

r-Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid.

28.5 g Isobutyl-methyl-anilin¹⁾ wurden mit 38 g frisch dargestelltem Benzyljodid vermischt, und zwar unter Kühlung, da die Reactionswärme beträchtlich ist. Das Gemenge wird bald fest und z. Th. krystallinisch: durch Anreiben mit Aceton erhält man ein krystallinisches Pulver, das aus Alkohol — unter späterem Zusatz von Aether — umkrystallisirt wird. Das racemische Jodid bildet farblose, sechsseitige Prismen vom Zersetzungspunkt 130—131°.

0.3240 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 761 mm). — 0.4613 g Sbst.: 0.287 g AgJ.
 $C_{18}H_{21}N$, N.J. Ber. N 3.67, J 33.34.
 Gef. » 3.70, » 33.61.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Salzes entsprechen im wesentlichen denen des kürzlich beschriebenen Propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodides.

Auf dem zweiten denkbaren Wege²⁾ — Addition von Isobutyljodid an Methyl-benzyl-anilin — ist das asymmetrische Jodid nicht zugänglich: äquimolekulare Mengen der genannten Stoffe reagiren weder bei wochenlangem Stehen, noch beim Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Robr.

r-Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbromid.

Eine Mischung von äquimolekularen Mengen Isobutyl-methyl-anilin und Benzylbromid setzt langsam eine krystallinische Masse ab, die nach zwei Tagen ganz compact wird. Das Product wurde nach dem Anreiben mit Aceton aus wenig Alkohol-Aether umkrystallisirt. Das Bromid bildet mikroskopisch kleine Prismen vom Zersetzungspunkt 167°.

0.3115 g Sbst.: 12 ccm N (23°, 753 mm). — 0.4695 g Sbst.: 0.2675 g Ag Br.
 $C_{18}H_{24}NBr$. Ber. N 4.19, Br 23.94.
 Gef. » 4.43, » 24.17.

¹⁾ Dargestellt durch Einwirkung von Isobutyljodid auf Methylanilin; vergl. E. Noelting, Monit. scientif. [3] 13, 39.

²⁾ Der dritte Weg — Isobutyl-benzyl-anilin + Methyljodid — bietet keine Aussicht auf Verwirklichung und wurde daher nicht eingeschlagen.

Das Bromid ist beträchtlich leichter löslich in den betreffenden Solventien, als das oben beschriebene Jodid.

Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammonium-d-camphersulfonat.

15 g Bromid (oder die entsprechende Menge Jodid) wurden mit 15 g *d*-camphersulfosaurem Silber in siedendem Essigester — unter Zugabe von etwas absolutem Alkohol — in Reaction gebracht; die heiss filtrirte und eingeengte Lösung lieferte nach dem Abkühlen eine erhebliche Krystallabscheidung. Das neue Camphersulfonat zeigte den Schmp. 168° und bildete winzige Stäbchen.

0.1880 g Sbst.: 0.4769 g CO₂, 0.137 g H₂O.

C₂₈H₃₉O₄NS. Ber. C 69.28, H 8.04.

Gef. » 69.18, » 8.15.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei dem in der letzten Abhandlung beschriebenen Propylammoniumcamphersulfonat.

Das Isobutylammoniumcamphersulfonat wurde der fractionirten Krystallisation aus Essigester unterworfen; die polarimetrische Prüfung der zuerst ausgeschiedenen Fraction ergab folgende Zahlen:

0.3603 g Sbst. (in 10 ccm Wasser von 25° im 1 cm-Rohr): $\alpha = +0.38^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = +10.54^{\circ}$ und $[M]_D = +51.14^{\circ}$.

Es war also keine Spaltung eingetreten.

Dieselbe Fraction wurde dann noch wiederholt aus Methylformiat fractionirt krystallisirt; es konnte aber nur geringe Vermehrung des Drehwerthes erzielt werden:

0.486 g Sbst. (in 10 ccm Wasser von 25° im 1 cm-Rohr): $\alpha = +0.54^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = +11.11^{\circ}$ und $[M]_D = +53.89^{\circ}$.

Auch in einigen Parallelversuchen wurde kein besseres Resultat erzielt.

l-Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammonium-d-bromcamphersulfonat.

Ein Gemenge von 21 g *d*-bromcamphersulfosaurem Silber und 16.7 g *r*-Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbromid wurden mit trockenem Aethylacetat und wenig Alkohol übergossen und damit bis zur Beendigung der Umsetzung gekocht. Die heiss filtrirte Flüssigkeit wurde etwas eingeengt und mit Aether versetzt; die nach einiger Zeit abgeschiedenen und in grossen Warzen gruppirten Kryställchen wurden mit Aethylacetat und Aether gewaschen und alsbald in den Exsiccator gebracht. Der Zersetzungspunkt des stark hygroskopischen Salzes liess sich nicht genau bestimmen, er liegt bei 165°. Die Substanz musste für die Analyse längere Zeit im Exsiccator getrocknet werden.

0.3621 g Stbst.: 0.1203 g AgBr.

$C_{28}H_{38}O_4NSBr$. Ber. Br 14.18. Gef. Br 14.14.

Die Ausbeute betrug 21 g (Theorie 27.6 g).

Die polarimetrische Prüfung zeigte, dass die Spaltung bereits begonnen hatte:

0.6586 g Stbst. (in 20 ccm Wasser von 25° im 2 dcm Rohr): $\alpha = + 3.0^\circ$ wonach $[\alpha]_D = + 45.55^\circ$ und $[M]_D = + 256^\circ$.

Diese Fraction I wurde der fractionirten Krystallisation aus Essigester-Alkohol unterworfen, und zwar so, dass das Salz kochend gelöst wurde, worauf man zur abgekühlten Lösung vorsichtig Aether hinzufügte. Der auf diese Weise ausgeschiedene Antheil wurde getrocknet, polarisirt und darauf nochmals unter denselben Bedingungen umkrystallisirt u. s. w. Im ganzen konnten fünf Fractionen gewonnen werden (die Letzte wog nur noch 1 g). Der Drehwerth fiel allmählich ab, um schliesslich das entgegengesetzte Vorzeichen zu zeigen, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist (dieselben beziehen sich auf die Substanzmenge, gelöst in 20 ccm Wasser von 25° sowie auf eine Rohrlänge von 2 dcm):

Gesammtmenge: 21 g.

| Fraction | Gewicht derselben | Substanzmenge | α | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|----------|-------------------|---------------|----------|--------------|---------|
| II | 12 g | 0.6132 g | + 1.70° | + 27.72° | + 156° |
| III | 4 » | 0.3100 » | + 0.42 | + 13.55 | + 76.42 |
| IV | 2.5 » | 0.3059 » | + 0.12 | + 3.93 | + 21.89 |
| V | 1.2 » | 0.3210 » | - 0.05 | - 1.55 | - 8.78 |

Der Schmelzpunkt der letzten Fraction lag bei 165°.

l-Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid.

Die Fraction V wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Jodkaliumlösung gefällt. Das erhaltene Jodid wurde zwei Mal im diffusen Licht aus siedendem Alkohol umkrystallisirt: es erwies sich als linksdrehend.

0.107 g Stbst., gelöst in 20 ccm absolutem Alkohol von 25°, zeigten im 2 dcm-Rohr $\alpha = - 0.98^\circ$, wonach $[\alpha]_D = - 91.59^\circ$ und $[M]_D = - 349^\circ$.

In Chloroformlösung wurde ein kleinerer Drehwerth beobachtet:

0.1150 g Stbst., gelöst in 20 ccm Chloroform, zeigten im 2 dcm-Rohr $\alpha = - 0.9^\circ$, wonach $[\alpha]_D = - 78.26^\circ$ und $[M]_D = - 298^\circ$.

Die Thatsache, dass eine chloroformische Lösung des activen Jodides eine geringere spezifische Drehung aufweist als die alkoholische, muss auf eine besondere Tendenz zur Autoracemisation zurückgeführt werden; nach einer Stunde (Stehen im diffusen Tageslicht) war

nämlich die molekulare Drehung in Chloroformlösung schon auf -66.26° heruntergegangen.

Der Zersetzungspunkt des activen Jodides ist derselbe wie der des racemischen Salzes (130—131°).

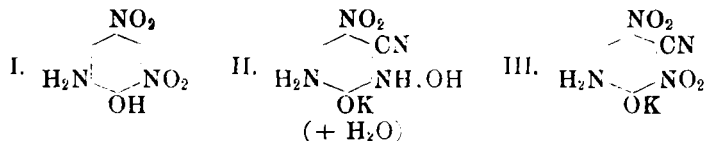
Zur Zeit werden die von uns dargestellten activen Ammoniumsalze krystallographisch untersucht; auch sind Versuche im Gange, den Einfluss der Anionen auf die Geschwindigkeit der Autoracemisation kennen zu lernen.

Tübingen und Riga, im November 1905.

683. W. Borsche und A. Heyde:
 Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren:
 VIII. Pikraminsäure und Cyankalium.

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]
 (Eingegangen am 29. November 1905.)

In der VII. Mittheilung über die Constitution der aromatischen Purpursäuren¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit G. Gahrzt über die Resultate berichtet, die wir bei der eingehenderen Untersuchung der bereits in der V. Mittheilung flüchtig beschriebenen Purpursäure aus 3.5-Dinitrosalicylsäureäthylester erhalten hatten, und so den Nachweis erbracht, dass das Verhalten des 2.4-Dinitrophenols gegen Cyankalium durch den Eintritt der Carboxäthylgruppe in's Molekül, also durch eine Steigerung seiner Säureeigenschaften, nicht wesentlich modificirt wird. In der weiteren Verfolgung dieses Gedankenganges interessirte es uns nunmehr, zu ermitteln, ob auch ihre Herabsetzung, wie sie sich durch die Einführung einer basischen Gruppe erreichen lässt, ohne Einfluss auf den Reactionsverlauf bleibt oder nicht, und in welcher Weise sie sich etwa geltend machen würde. Wir haben deshalb das 2-Amido-4.6-dinitrophenol [die Pikraminsäure (I)] mit Cyankalium behandelt. Wir fanden, dass die



Purpuratbildung bei ihm merklich schwerer eintritt als bei den bisher untersuchten 2.4-Dinitrophenolen, und dass sie nicht zu einem einheit-

¹⁾ Diese Berichte 38. 3538 [1905].