

707. E. Wedekind und E. Fröhlich: Ueber die Activirung der Aethyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbase.

(XXVI. Mittheilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)
[Aus den chemischen Laboratorien der Universität Tübingen und des polytechnischen Instituts zu Riga.]

(Eingegangen am 30. November 1906.)

Schon vor längerer Zeit erwähnte²⁾ der Eine von uns beiläufig, dass uns die Activirung der bereits von H. O. Jones untersuchten Aethyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbase gelungen sei, und zwar durch fractionirte Krystallisation des *d*-Camphersulfonats aus Methylformiat. Die höchste beobachtete Molekulardrehung des Sulfonates betrug + 69°, woraus sich nach Abzug der Molekulardrehung des Camphersulfosäureions ($[M]_D = + 51.7^\circ$) für das active Kation eine molekulare Rotation von + 17.3° ergab³⁾. Kurz vorher hatte Jones mitgetheilt⁴⁾, dass er durch 6—8-malige Krystallisation desselben Camphersulfonates aus einem Gemisch von Methylacetat und Aethylal (Methylendiäthyläther) den constanten Drehwerth $[M]_D = 71^\circ$ erreicht hätte, woraus sich für das Aethyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumion eine Molekularrotation von 19.3° berechnet (das active Jodid zeigte in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = 8.3^\circ$). Als wir dann später die homologe Propyl-Base in die optischen Antipoden zerlegten⁵⁾ und für das active Kation $\cdot N(C_3H_7)(CH_3)(C_7H_7)(C_6H_5)$ eine Molekulardrehung von 285° ermittelten, stiegen uns Zweifel auf, ob die oben erwähnten Drehwerthe für die Aethylbase wirklich die höchst erreichbaren sind; es war doch höchst unwahrscheinlich, dass zwei homologe, asymmetrische Basen einen Unterschied von 266° in den molekularen Dreh-

¹⁾ Frühere Mittheilungen s. diese Berichte 32, 511, 517, 1408, 3561 [1899]; 34, 3898 [1901]; 35, 178, 766, 1075, 3580, 3907 [1902]; 36, 1158, 1165, 3791, 3796 [1903]; 37, 2712, 3894 [1904]; 38, 436, 1838, 3438, 3933 [1905]; 39, 474, 481 [1906]; Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901]; Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 ff. [1903] und Zeitschr. für Elektrochem. 1906, 330 ff., 515.

²⁾ Nachschrift zu der Mittheilung von E. Wedekind und F. Oberbeide: »Die Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen Tolylammoniumsalze«, diese Berichte 37, 2727 [1904].

³⁾ Wir haben diesen Werth nicht als endgültig betrachtet, setzten aber mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Jones'schen Arbeit weitere Versuche zunächst aus.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 85, 225 [1904]. Kurze Zeit vorher hatte Jones die Molekulardrehung + 69° erreicht; vergl. l. c. 83, 1419 [1903].

⁵⁾ Wedekind und Fröhlich, diese Berichte 38, 3438 ff. [1905].

werthen besitzen. Dazu kam, dass die Molekularrotation der homologen Isobutyl-Base¹⁾ ($[M]_D = -279^0$) nicht erheblich von derjenigen des Propyl-Ammoniumions abweicht. Wie wenig der molekulare Drehwerth der Aethyl-Base in die homologe Reihe hineinpasst, zeigt sich besonders in der vor einiger Zeit von M. B. Thomas und H. O. Jones veröffentlichten Studie²⁾: »Der Einfluss der Constitution auf das Drehungsvermögen optisch-activer Ammoniumsalze«, in welcher der Versuch gemacht wird, das Guye'sche Asymmetrieproduct auf den asymmetrischen Stickstoff anzuwenden.

Wir haben daher die Spaltungsversuche mit der Aethyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbase wieder aufgenommen, und zwar mit grossem Aufwand an Material. Unsere Hoffnung, durch fractionirte Krystallisation des Bromcamphersulfonates besser zum Ziel zu kommen, erwies sich zunächst als trügerisch. Dagegen gelang es uns, durch fortgesetztes Fractioniren des *d*-Camphersulfonates mit eiskaltem Chloroform-Aether schliesslich zu Drehwerthen für das active Kation zu gelangen, welche fast $3\frac{1}{2}$ -mal so gross sind, wie die von Jones angegebenen: die höchste beobachtete Molekularrotation des Camphersulfonates betrug $+116.1^0$, woraus sich für das Ion $.N(C_2H_5)(CH_3)(C_7H_7)(C_6H_5)$ $[M]^D = +64.4^0$ ergibt. Trotzdem in einer der vier Versuchsreihen 13 Fractionen gemacht wurden, kann dieser Werth noch nicht als endgültig bezeichnet werden, denn das Material war derartig zusammengeschrumpft, dass nicht mehr auf Constanz geprüft werden konnte; es ist möglich, dass der wirkliche maximale Drehwerth noch etwas höher liegt. Um diesen event. zu erreichen, müsste man über ausserordentlich grosse Mengen des asymmetrischen Camphersulfonates verfügen. Diese Activierungsversuche zeigen, welchen experimentellen Schwierigkeiten man bei Spaltungen in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs begegnet.

In Bezug auf das active Ammoniumjodid ist noch zu bemerken, dass sich bei demselben ein starker Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehgrösse zeigte; während die specifische Drehung des Jodids aus der Endfraction des Sulfonates in alkoholischer Lösung $+41.4^0$ beträgt, zeigt eine frisch bereitete Chloroformlösung $[\alpha]^D = +56.5^0$ (Jones fand in Alkohol $[\alpha]^D = 8.3^0$, in Chloroform $= 9.31^0$). Während die alkoholischen Lösungen optisch beständig sind — so lange nicht Wärme zugeführt wird —, erleiden Chloroformlösungen ziemlich schnell Autoracemisation, wie aus den weiter unten mitgetheilten Daten zu ersehen ist.

¹⁾ E. Wedekind und E. Fröhlich, diese Berichte 38, 3933 ff. [1905].

²⁾ Journ. chem. Soc. 89, 280 ff. [1906].

Endlich sei darauf hingewiesen, dass die Molekularrotation des activen Jodides, sowohl in Alkohol ($[M]_D = 138.8^{\circ}$), als auch in Chloroform ($[M]_D = 189.2$), bedeutend höher ist, als man auf Grund der berechneten Molekulardrehung ($[M]_D = 64.4^{\circ}$) des activen Kations erwarten sollte; wenn auch letztere Zahl nur für wässrige Lösungen (in denen eine mehr oder weniger vollständige Dissociation des Ammoniumsalzes stattfindet) in Betracht kommen kann, so ist es doch immerhin auffallend, dass die Drehung in nicht dissociirenden Solventien 2—3 Mal so gross sein kann, als die Molekulardrehung des activen Ions in wässriger Lösung¹⁾. Nachdem uns jüngst auch die Spaltung des *n*-Butyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniums gelungen ist, liegt nunmehr eine Reihe von homologen activen Ammoniumbasen vollständig vor.

Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-ammonium-bromid²⁾.

59 g Methyl-äthyl-anilin wurden mit 74.4 g Benzylbromid versetzt. Unter schwacher Wärmeentwicklung setzten sich langsam Krystalle ab. Am anderen Tage war alles zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Nachdem aus Alkohol mit nachherigem Zusatz von Aether umkrystallisirt worden war, ergeben sich Prismen vom Zersetzungspunkt 158—159°. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denjenigen des Jodides.

0.2630 g Sbst.: 0.4292 g AgBr.

$C_{16}H_{20}NBr$. Ber. Br 26.14. Gef. Br 26.07.

Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-ammonium-*d*-bromcamphersulfonat.

27.1 g Ammoniumbromid und 37 g *d*-bromcamphersulfosaures Silber wurden fein gepulvert, mit Essigester und wenig Alkohol übergossen und bis zur Beendigung der Reaction gekocht. Die heisse Lösung wurde filtrirt, eingeengt und mit Aether versetzt. Am nächsten Tage waren 36 g Bromcamphersulfonat auskrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus Essigester-Alkohol hatten die Krystalle den Schmp. 137—138°.

0.3938 g Sbst.: 0.1344 g AgBr.

$C_{26}H_{34}O_4NSBr$. Ber. Br 14.92. Gef. Br 14.55.

30 g dieses Bromcamphersulfonats wurden mehrfach aus Essigester-Alkohol fractionirt. Die letzten Fractionen wurden polarisirt.

¹⁾ Eine Unstimmigkeit zwischen berechneter und gefundener Molekular-drehung in wässriger Lösung fanden vor einiger Zeit Wedekind und John beim Aethylen-dikaärolinium; vergl. diese Berichte 38, 1843 [1905].

²⁾ Das entsprechende Jodid (Zersp. 147—148°) wurde von H. O. Jones auf drei verschiedenen Wegen dargestellt; vergl. Journ. chem. Soc. 85, 224 [1904].

Die Werthe beziehen sich auf 20 ccm Wasser als Lösungsmittel, bei 2 dm Rohrlänge und 20°.

Fraction 3: 0.5540 g Sbst.: $\alpha = +2.75^{\circ}$, $[\alpha]_D = +49.64^{\circ}$, $[M]_D = +266^{\circ}$.
 » 4: 0.3127 » » : » 1.57° , » 50.20° , » 269° .

Wegen der kaum vom theoretischen Werthe ($[M]_D = 270^{\circ}$) abweichenden Zahlen und der Umständlichkeit des häufigen Fractionirens wurden die Spaltversuche nach dieser Methode ausgegeben.

Gleich resultatlos blieben die Versuche, als das Bromcampher-sulfonat in Chloroform gelöst und darauf in der Kälte mit Aether gefällt wurde. Ausgegangen wurde von 25 g.

Das Gewicht der Fractionen betrug in Grammen: 1.25, 2.18, 3.8.

Fraction 2: 0.5100 g Sbst.: $\alpha = +2.50^{\circ}$, $[\alpha]_D = +49.00^{\circ}$, $[M]_D = +263^{\circ}$.
 » 3: 0.4666 » » : » 2.30° , » 49.28° , » 264° .

Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-ammonium-*d*-camphersulfonat.

28 g Ammoniumbromid wurden mit 31 g *d*-camphersulfosaurem Silber gepulvert und nach Uebergiessen mit Essigester-Alkohol bis zur Beendigung der Umsetzung gekocht. Die heiss abfiltrirte Lösung wurde concentrirt und mit Aether versetzt, worauf das Sulfonat auskrystallisirte. Erhalten wurden 31 g (Theorie 41 g). Der Schmelzpunkt lag in Uebereinstimmung mit den Angaben von Jones bei 180—181°. Da das auf solche Weise erhaltene *d*-Camphersulfonat den theoretischen Drehwerth des Camphersulfosäure-Ions ($[M]_D = +51.7^{\circ}$) zeigte, so wurde eine Fractionirung nach folgender Methode vorgenommen: das Sulfonat wurde in Chloroform gelöst (auf 1 g Sulfonat 2 ccm Chloroform) und unter guter Kühlung mit einer zur völligen Fällung unzureichenden Menge Aether versetzt. Es empfiehlt sich, gut zu kühlen und alle Fractionirungen so schnell wie möglich vorzunehmen. Die auskrystallisirte Menge wurde wie oben nochmals gelöst, mit Aether gefällt u. s. w. Wir geben in Folgendem die Zahlen für 4 Versuchsreihen.

A. Gewicht der Fraction in Gramm: 1. 41, 2. 31, 3. 22.5, 4. 10.3, 5. 8.4, 6. 3.2, 7. 0.9.

Von folgenden Fractionen wurden Bestimmungen des Drehwerthes ausgeführt:

Fraction 3: 0.4866 g Sbst.: $\alpha = +0.61^{\circ}$, $[\alpha]_D = +12.54^{\circ}$, $[M]_D = +57.29^{\circ}$.
 » 4: 0.4966 » » : » 0.65° , » 13.09° , » 59.81° .
 0.6058 » » : » 0.79° , » 13.04° , » 59.58° .
 » 5: 0.3550 » » : » 0.46° , » 12.94° , » 59.14° .
 » 6: 0.5073 » » : » 0.75° , » 14.79° , » 67.56° .
 0.3660 » » : » 0.54° , » 14.75° , » 67.42° .
 » 7: 0.4236 » » : » 0.75° , » 17.71° , » 80.93° .

Aus einzelnen Fractionen wurde das active Ammoniumjodid hergestellt, indem zu einer Lösung des Sulfonats eine concentrirte Lösung von Jodkalium zugegeben wurde. Das ausgefallene Jodid wurde in kaltem Alkohol gelöst und mit viel Aether versetzt, worauf das Jodid in schönen, langen Spiessen vom Zersp. 143—144° auskrystallisirte. Die Drehwerthe wurden in einer Lösung von Alkohol oder Chloroform bestimmt.

Fraction 5: 0.3635 g Sbst. in CHCl_3 : $\alpha = +0.30^0$, $[\alpha]_D = +8.08^0$, $[\text{M}]_D = +28.54^0$.
 » 6: 0.3167 » » » » : » 0.62^0 , » 19.57^0 , » 69.10^0 .

B. Das zweite Mal wurde von 97 g Camphersulfonat ausgegangen.

Gewicht der Fractionen in Gramm: 1. 97, 2. 68, 3. 42, 4. 21.5, 5. 11.5, 6. 8, 7. 4, 8. 1.8, 9. 1.0.

Das langsame Ansteigen der Drehwerthe ist aus folgender Uebersicht zu ersehen:

Fraction 2: 0.4556 g Sbst.: $\alpha = +0.55^0$, $[\alpha]_D = +12.07^0$, $[\text{M}]_D = +55.17^0$.
 » 4: 0.6828 » » : » 0.92^0 , » 13.48^0 , » 61.58^0 .
 0.6036 » » : » 0.81^0 , » 13.42^0 , » 61.42^0 .
 » 5: 0.4400 » » : » 0.65^0 , » 14.77^0 , » 67.50^0 .
 » 7: 0.3582 » » : » 0.63^0 , » 17.59^0 , » 80.37^0 .
 » 8: 0.3090 » » : » 0.61^0 , » 19.45^0 , » 88.85^0 .
 » 9: 0.4160 » » : » 0.86^0 , » 20.67^0 , » 98.48^0 .

C. Das dritte Mal wurden 80 g angewandt.

Gewicht der Fractionen in Grammen: 1. 80, 2. 68, 3. 57, 4. 51, 5. 48, 6. 40, 7. 33, 8. 25, 9. 21, 10. 16.6, 11. 13.5, 12. 8.0.

Die Drehwerthe waren folgende:

Fraction 2: 0.5213 g Sbst.: $\alpha = +0.60^0$, $[\alpha]_D = +11.52^0$, $[\text{M}]_D = +52.61^0$.
 » 5: 0.6486 » » : » 0.82^0 , » 13.25^0 , » 60.57^0 .
 » 7: 0.5558 » » : » 0.79^0 , » 14.21^0 , » 64.95^0 .
 » 9: 0.3820 » » : » 0.58^0 , » 15.18^0 , » 69.37^0 .
 » 10: 0.6475 » » : » 1.08^0 , » 16.68^0 , » 76.21^0 .

D. Es wurde noch eine vierte Versuchsreihe ausgeführt, wobei noch einzelne Bestimmungen über die Beständigkeit des Jodids gemacht wurden, in Hinsicht auf seine Autoracemisation.

Gewicht der Fractionen in Grammen: 1. 105, 2. 86, 3. 79, 4. 64, 5. 48, 6. 33, 7. 26, 8. 24, 9. 21, 10. 19, 11. 15.5, 12. 8.9, 13. 3.7.

Die Drehwerthe waren folgende:

Fraction 6: 0.6220 g Sbst.: $\alpha = +1.00^0$, $[\alpha]_D = +16.08^0$, $[\text{M}]_D = +75.18^0$.
 » 9: 0.5604 » » : » 0.93^0 , » 16.60^0 , » 75.80^0 .

Alle folgenden Zahlen beziehen sich auf 25 cem Wasser als Lösungsmittel und 25 cm Rohrlänge.

Fraction 12: 0.8820 g Sbst.: $\alpha = +1.66^0$, $[\alpha]_D = +18.81^0$, $[\text{M}]_D = +86.00^0$.
 » 13: 0.8110 » » : » 2.06^0 , » 25.40^0 , » 116.10^0)
 0.4168 » » : » 1.05^0 , » 25.20^0 , » 115.20^0)

Aus den beiden letzten Zahlen ist ersichtlich, dass die doppelte Concentration auf den Drehwerth nicht von Einfluss ist, sodass die ge-

fundenen Zahlen alle vergleichbar sind, obgleich die Concentrationen sich in den obigen Grenzen bewegen. Aehnliche Beobachtungen sind bei den homologen Salzen gemacht worden.

Die Jodide der vierten Versuchsreihe zeigten folgende Werthe in Alkohol:

Fraction 12: 0.2206 g Sbst.: $\alpha = +0.64^{\circ}$, $[\alpha]_D = +29.03^{\circ}$, $[M]_D = +97.18^{\circ}$.
 » 13: 0.1834 » » : » 0.76° , » 41.41° , » 138.80° .

Der Werth der Drehung war noch nach 24 Stunden derselbe geblieben, während die Autoracemisation in Chloroform sehr schnell vor sich ging, wie folgende Zahlen zeigen.

Fraction 13: 0.1540 g Sbst.: $\alpha = +0.87^{\circ}$, $[\alpha]_D = +56.49^{\circ}$, $[M]_D = +189.20^{\circ}$.
 nach 1 Stde.: » 0.80° , » 51.95° , » 174.00° .
 » 12 Stdn.: » 0.33° , » 21.43° , » 71.78° .
 » 36 » » 0.00° , » 0.00° , » 0.00° .

Im zerstreuten Tageslicht.

Tübingen und Riga, im November 1906.