

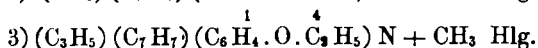
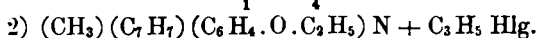
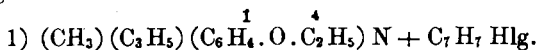
**142. H. Wedekind und H. Fröhlich: Über asymmetrische Ammoniumsalze der *p*-Phenetidinreihe und die Aktivierung des Methyl-allyl-benzyl-*p*-Äthoxyphenyl-ammoniums.**

[XXVII. Mitteilung<sup>1)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 27. Februar 1907.)

Im Anschluß an die vor einiger Zeit mitgeteilten Versuche in der *o*-Anisidinreihe haben wir nunmehr auch asymmetrisch quartäre Ammoniumsalze des *p*-Phenetidins auf verschiedenen Wegen dargestellt, um zu sehen, ob in dieser Reihe stets dasselbe Salz oder wie bei den *o*-Anisidinbasen auf bestimmten Wegen auch abnorme Produkte entstehen. Es handelte sich um das *p*-Äthoxyphenyl-benzyl-allyl-methyl-ammonium, dessen Jodid bezw. Bromid nach drei verschiedenen Methoden gewonnen wurden, welche sich aus dem folgenden Schema ergeben:



Die auf diesem Wege erhaltenen Salze (sowohl Jodide als Bromide) erwiesen sich als identisch; die nach früheren Erfahrungen auf dem Wege 3) event. zu erwartende Bildung von abnormen Produkten (Verdrängung der ungesättigten Radikale durch »Methyl«) trat nicht ein.

Das *p*-Äthoxyphenyl-benzyl-allyl-methyl-ammonium konnte durch fraktionierte Krystallisation des *d*-Camphersulfonats aktiviert werden und ist somit der erste Vertreter einer neuen Reihe von optisch-aktiven asymmetrischen Ammoniumbasen. Das *l*-Ammonium-*d*-Camphersulfonat bildete den schwerer löslichen Anteil, sowohl in einer Lösung von Methylformiat-Essigester, als in einer solchen von Chloroform-Essigester. Die erhaltenen Drehwerte sind die kleinsten, welche bisher bei aktiven Ammoniumbasen beobachtet worden sind; für das aktive Kation  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) (\text{C}_7\text{H}_7) (\text{C}_3\text{H}_5) (\text{CH}_3) \text{N}^+$  ergab sich der molekulare

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen s. diese Berichte **32**, 511, 517, 1408, 3561 [1899]; **34**, 3898; [1901]; **35**, 178, 766, 1075, 3580, 3907 [1902]; **36**, 1158, 1163, 3791, 3796 [1903]; **37**, 2712, 3894 [1904]; **38**, 436, 1838, 3438, 3933 [1905]; **39**, 474, 481, 4437 [1906]; Ann. d. Chem. **318**, 90 ff. [1901]; Ztschr. f. physikal. Chem. **45**, 235 ff. [1903] und Ztschr. f. Elektrochem. **1906**, 330, 515.

Drehwert — 11.1°. Das Jodid zeigte sowohl in alkoholischer als auch in chloroformischer Lösung eine Molekulardrehung von rund — 6°; im Gegensatz zu den Beobachtungen bei anderen aktiven Salzen ist hier also ein Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehgröße nicht zu konstatieren. Spaltungsversuche mit Hilfe des *d*-Bromcamphersulfonats blieben stets erfolglos.

Endlich sei erwähnt, daß alle Bemühungen, die früher beschriebene *o*-Methoxyphenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumbase mit Hilfe des *d*-Camphersulfonats zu aktivieren, vergeblich waren; dagegen sind neuere Versuche, die isomere *p*-Anisidinbase zu spalten, von Erfolg begleitet gewesen (vergl. die nachstehende Mitteilung von E. Fröhlich und E. Wedekind).

Die Einführung des Phenetylrestes an Stelle von Phenyl ist von einer auffallenden Verminderung des Drehvermögens begleitet, wie aus folgendem Vergleich der Konstanten zu ersehen ist:

	[M] <sub>D</sub>
Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumion . . . . .	+ 167°
» » » » jodid . . . . .	+ 200°
<i>p</i> -Äthoxyphenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumion . . . . .	— 11.1°
» » » » jodid . . . . .	— 6.6°

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten aktiven Ammoniumsalzen ist das Drehvermögen des Phenetylammoniumjodids kleiner als dasjenige des Ammoniumions.

#### Experimentelles.

Um Salze des *p*-Äthoxyphenyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniums auf zwei bezw. drei verschiedenen Wegen darstellen zu können, mußten wir die folgenden Zwischenprodukte z. T. neu bereiten.

#### *p*-Formphenetidid.

100 g *p*-Phenetidin wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Ameisensäure (spez. Gewicht = 1.2) versetzt und ungefähr zwei Stunden gekocht; darauf wurde die Masse in Wasser gegossen, wobei sie erstarrte. Gut ausgewaschen und getrocknet, konnte das *p*-Formphenetidid direkt zur Darstellung der sekundären Basen benützt werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, hatte es den Schmp. 68—70°<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Chem. Zentralbl. 1904, II, 1141.

Methyl-*p*-phenetidin.

Die Darstellung dieser Base<sup>1)</sup> geschah aus der Formylverbindung mit nachfolgender Reinigung über die Nitroverbindung. 82.5 g *p*-Formphenetidid wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, 75 g Methyljodid und dann in Portionen eine methylalkoholische Lösung von 12.5 g Natrium zugegeben. Die Reaktion begann von selbst und wurde zum Schluß durch kurzes Kochen zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der ölige Rest mit der nötigen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und gekocht, bis keine Ameisensäure mehr entwich. Nun wurde die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, abgehoben und in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit ca. 35 g Natriumnitrit nitrosiert. Die ausgefallene feste Nitroverbindung, welche bei ca. 50° schmilzt, wurde scharf abgesaugt und dann in kleinen Portionen zu einer Lösung von 250 g Zinnchlorür in 700 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben. Die Reduktion ging unter Wärmeentwicklung vor sich. Beim Erkalten schied sich ein Zinndoppelsalz der Base aus, welches abfiltriert und nach dem Lösen in Wasser mit Natronlauge zersetzt wurde. Die ausgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und unter vermindertem Druck zweimal destilliert: hellgelbes Öl vom Sdp. 164° bei 40 mm. Ausbeute 30 g.

0.2710 g Sbst.: 0.7087 g CO<sub>2</sub>, 0.2160 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 71.52, H 8.60.

Gef. > 71.32, > 8.71.

Methyl-allyl-*p*-phenetidin.

30.2 g Methyl-*p*-phenetidin wurden mit 33.6 g Allyljodid versetzt, wobei die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung begann, so daß gekühlt und geschüttelt werden mußte. Die zähe Masse wurde mit Natronlauge behandelt und die erhaltene Base unter vermindertem Druck zweimal destilliert: hellgelbes Öl vom Sdp. 191° bei 95 mm Druck. Ausbeute 28 g.

0.1789 g Sbst.: 0.4933 g CO<sub>2</sub>, 0.1433 g H<sub>2</sub>O. — 0.2406 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON. Ber. C 75.41, H 8.90, N 7.33.

Gef. > 75.22, > 8.96, > 7.45.

Methyl-benzyl-*p*-phenetidin.

15.1 g Methyl-*p*-phenetidin wurden mit 17.1 g Benzylbromid vermischt; unter Wärmeentwicklung wurde die Masse fest. Die Base

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **22**, 1789 [1889].

wurde mit Natronlauge frei gemacht und zweimal im Vakuum destilliert. Dickes Öl vom Sdp. 215—217° bei 25 mm Druck, welches in der Kälte erstarrt. Ausbeute 15 g.

0.2000 g Sbst.: 0.5821 g CO<sub>2</sub>, 0.1396 g H<sub>2</sub>O. — 0.2666 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 766 mm). — 0.2963 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 773 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 79.68, H 7.88, N 5.80.

Gef. » 79.38, » 7.81, » 6.11, 6.21.

#### Allyl-benzyl-*p*-phenetidin.

34 g Benzyl-*p*-phenetidin<sup>1)</sup> wurden geschmolzen und mit 25.2 g Allyljodid versetzt, wobei gekühlt werden muß. Die entstandene feste, glasige Masse wurde mit Natronlauge behandelt und die frei gewordene Base unter vermindertem Druck zweimal destilliert. Dickes, gelbes Öl vom Sdp. 238—240° bei 35 mm Druck. Ausbeute 20 g.

0.2161 g Sbst.: 0.6403 g CO<sub>2</sub>, 0.1550 g H<sub>2</sub>O. — 0.2118 g Sbst.: 0.6280 g CO<sub>2</sub>, 0.1470 g H<sub>2</sub>O. — 0.2414 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1955 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 764 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 80.91, H 7.86, N 5.24.

Gef. » 80.79, 80.87, » 8.02, 7.76, » 5.33, 5.36.

Das Pikrat krystallisierte aus beim Vermischen der äquivalenten Mengen von Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung. Gelbe Blättchen vom Schmp. 141°.

0.2024 g Sbst.: 19.24 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 11.29. Gef. N 11.20.

#### Methyl-allyl-*p*-äthoxyphenyl-benzyl-ammoniumjodid (auf drei verschiedenen Wegen dargestellt).

α) 17 g Methyl-allyl-*p*-phenetidin wurden mit 20 g Benzyljodid versetzt, wobei starke Wärmeentwicklung auftrat und die Masse fest und zum Teil auch krystallinisch wurde. Nach dem Anreiben mit Aceton und Äther wurde ein krystallinisches Pulver erhalten; dasselbe wurde aus Alkohol mit nachherigem Zusatz von Äther umkrystallisiert, hatte den Schmp. 128° und zeigte unter dem Mikroskop kleine Prismen. Löslich in Alkohol, Wasser und warmem Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin, Essigester und Äther.

0.2434 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 776 mm). — 0.3328 g Sbst.: 0.1928 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ONJ. Ber. N 3.42, J 31.05.

Gef. » 3.78, » 31.30.

β) 2.2 g Methyl-benzyl-*p*-phenetidin wurden mit 1.7 g Allyljodid versetzt. Am nächsten Tage hatte sich die Mischung in eine

<sup>1)</sup> Vgl. D. R.-P. Nr. 81 743 von J. D. Riedel-Berlin; die Base schmilzt bei 45—46°.

krystallinische Masse verwandelt. Nach gleicher Aufarbeitung wie oben hatte das Jodid denselben Schmp. 128° und auch dieselbe Krystallform, wie die Kombination  $\alpha$ . Auch eine Mischung beider Jodide schmolz bei 128°.

$\gamma$ ) 5.4 g Allyl-benzyl-*p*-phenetidin wurden mit 2.9 g Methyljodid versetzt und in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Nach einigen Stunden trübte sich die Mischung, wobei sich langsam ein Öl und Krystalle absetzten. Nach einer Woche hatte sich etwa die Hälfte umgesetzt. Nach der Aufarbeitung schmolz das krystallinische Pulver im rohen Zustande bei 122—124°. Es wurde in kaltem Alkohol gelöst, mit Äther versetzt und im Exsiccator stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als identisch mit den nach den beiden ersten Methoden erhaltenen Produkten; Schmp. ebenfalls 128°.

Methyl-allyl-*p*-äthoxyphenyl-benzyl-ammoniumbromid  
(auf zwei Wegen dargestellt).

$\alpha$ ) 25 g Methyl-allyl-*p*-phenetidin wurden mit 22.4 g Benzylbromid versetzt. Die Mischung erwärmte sich und wurde die ganze Zeit mit einem Glasstabe umgerührt, wobei das Produkt sich gleich krystallinisch ausschied. Das Bromid wurde aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert und hatte den Schmp. 139—140°. Mikroskopisch kleine vierseitige Täfelchen. Die Löslichkeit ist analog wie beim Jodid.

0.1586 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 772 mm). — 0.4363 g Sbst.: 0.2270 g AgBr.  
C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ONBr. Ber. N 3.87, Br 22.10.  
Gef. » 4.01, » 22.14.

$\beta$ ) 2.2 g Methyl-benzyl-*p*-phenetidin wurden mit 1.2 g Allylbromid versetzt. Am nächsten Tage war die Mischung zu einer Krystallmasse erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren hatte das Bromid dieselbe Krystallform und denselben Schmp. (139—140°) wie oben.

Die dritte Kombination (Methyl-allyl-*p*-phenetidin + Methylbromid) wurde nicht ausgeführt,

Methyl-allyl-*p*-äthoxyphenyl-benzyl-ammonium-*d*-camphersulfonat.

55 g Bromid wurden mit 51.5 g *d*-camphersulfosaurem Silber innig verrieben, mit Essigester und etwas Alkohol übergossen und bis zum Ende der Reaktion gekocht. Die heiße Lösung wurde abfiltriert, konzentriert und mit etwas Äther versetzt, wobei das Sulfonat auskrystallisierte. Ausgefallene Menge: 35 g (theor. 78 g). Kleine mikroskopische Stäbchen vom Schmp. 164°<sup>1)</sup>. Löslich in Wasser,

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt schwankt etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

Chloroform und Alkohol. Dieses Sulfonat wurde auch aus dem Jodid dargestellt.

0.2316 g Sbst.: 0.5759 g CO<sub>2</sub>, 0.1519 g H<sub>2</sub>O. — 0.2100 g Sbst.: 0.5222 g CO<sub>2</sub>, 0.1445 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 67.84, H 7.60.  
Gef. > 67.82, 67.81, > 7.34, 7.70.

*l*-Methyl-allyl-*p*-äthoxyphenyl-benzyl-ammonium-*d*-camphersulfonat.

Bei der Untersuchung des Sulfonats auf seinen Drehwert zeigte es sich, daß eine Spaltung schon eingetreten war; die für das aktive Kation sich ergebende Drehung war sehr klein, konnte aber durch weitere Fraktionierung nicht vergrößert werden. Die Fraktionierung wurde vorgenommen sowohl durch Lösen in Methylformiat mit späterem Zusatz von Essigester, als auch durch Lösen in kaltem Chloroform und Fällen mit Essigester. Eine Probe der schwerer löslichen Fraktionen ergab folgende Werte (bezogen auf 20 ccm Wasser von 20° und 2 dcm-Rohr):

0.3552 g Sbst.:  $\alpha = + 0.28^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = + 7.88^\circ$  und  $[M]_D = + 40.44^\circ$ .

Es ist also das *l*-Salz das schwerer lösliche, und es müßten auf das linksdrehende Kation 11.1° Molekulardrehung entfallen. Die vorhandenen 35 g wurden in Chloroform kalt gelöst, worin das Salz leicht löslich ist, jedoch nach kurzer Zeit infolge einer Übersättigungserscheinung gelatinisiert. Nach Zusatz von Essigester zur Lösung und Stehenlassen bis zum nächsten Tage war das Sulfonat auskristallisiert; es wurde abfiltriert, mit Essigester gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 30 g.

0.4910 g Sbst.:  $\alpha = + 0.39^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = + 7.94^\circ$  und  $[M]_D = + 40.75^\circ$ .

Die erhaltenen 30 g wurden nochmals, wie oben, fraktioniert. Die erste Fraktion (9 g), welche bei 160° schmolz, wurde untersucht.

0.4540 g Sbst.:  $\alpha = + 0.36^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = + 7.95^\circ$  und  $[M]_D = + 40.66^\circ$ .

Wie ersichtlich, war der molekulare Drehwert konstant.

1-Methyl-allyl-*p*-äthoxyphenyl-benzyl-ammoniumjodid.

Aus der Fraktion vom molekularen Drehungsvermögen  $+ 40.75^\circ$  wurde durch Fällen der wäßrigen Lösung des Sulfonats mit Jodkalium das Jodid hergestellt; es fiel zuerst harzig aus, wurde beim Anreiben aber bald krystallinisch. Das Jodid wurde in kaltem Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther versetzt, wobei das Jodid langsam auskristallisierte. Die polarimetrische Untersuchung in alko-

holischer Lösung: ergab folgende Werte (wegen geringer Löslichkeit in kaltem Alkohol wurden nur sehr kleine Winkel abgelesen):

0.4050 g Sbst.:  $\alpha = -0.06^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -1.48^\circ$  und  $[M]_D = -6.06^\circ$ .

In Chloroformlösung, welche konzentrierter gemacht werden konnte, wurden folgende Werte erhalten:

1.0458 g Sbst.:  $\alpha = +0.17^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -1.63^\circ$  und  $[M]_D = -6.65^\circ$ .

Die Fraktion des Sulfonats vom molekularen Drehungsvermögen  $+40.66^\circ$  wurde gleichfalls untersucht. Das Jodid gab in Chloroformlösung denselben Drehwert wie oben.

0.7406 g Sbst.:  $\alpha = -0.12^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -1.62^\circ$  und  $[M]_D = -6.63^\circ$ .

Der Schmelzpunkt lag bei  $128^\circ$ , fällt also mit demjenigen des inaktiven Jodids zusammen.

Spaltungsversuche mit der *d*-Bromcamphersulfosäure blieben erfolglos, wie aus nachstehenden Daten zu ersehen ist.

Methyl-allyl-*p*-äthoxyphenyl-benzyl-ammonium-  
*d*-bromcamphersulfonat.

16 g Ammoniumbromid und 18.5 g *d*-bromcamphersulfosaures Silber wurden mit Essigester und wenig Alkohol übergossen und gekocht. Die heiße Lösung wurde abfiltriert, konzentriert und mit etwas Äther versetzt. Am nächsten Tage hatten sich mikroskopisch kleine, zu Warzen angeordnete Krystalle abgesetzt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen hatten dieselben den Schmp.  $146^\circ$ . Ausbeute 22 g (theoretisch 26 g).

0.4960 g Sbst.: 0.1582 g AgBr.

$C_{29}H_{38}O_5NSBr$ . Ber. Br 13.52. Gef. Br 13.57.

20 g dieses Sulfonats wurden in Essigester mit minimalem Zusatz von Alkohol kochend gelöst, dann wurde Äther zugegeben und stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle (17 g) wurden auf ihren Drehwert hin untersucht.

0.2900 g Sbst.:  $\alpha = +1.33^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +45.86^\circ$  und  $[M]_D = +271^\circ$ .

Die erhaltenen 17 g wurden nochmals, wie eben angegeben, fraktioniert. Die Schlußfraktion wog 12 g.

0.2420 g Sbst.:  $\alpha = +1.12^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +46.26^\circ$  und  $[M]_D = +274^\circ$ .

Es wurden noch Versuche angestellt durch Fraktionieren in der Kälte. Das Sulfonat wurde in kaltem Chloroform gelöst und die Lösung mit Essigester versetzt. Die erhaltenen Fraktionen zeigten jedoch keine Spaltung an.

1. 0.3910 g Sbst.:  $\alpha = +1.78^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +45.52^\circ$  und  $[M]_D = +270^\circ$ .

2. 0.2852 g Sbst.:  $\alpha = +132^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +46.29^\circ$  und  $[M]_D = +274^\circ$ .

*o*-Methoxyphenyl-benzyl-allyl-methylammoniumbromid  
(auf zwei Wegen dargestellt).

$\alpha$ ) 18 g Methyl-allyl-*o*-anisidin<sup>1)</sup> wurden mit 17 g Benzylbromid versetzt; nach einiger Zeit trübte sich die Mischung: es setzte sich ein dickes Öl ab, das beim Reiben krystallinisch wurde. Am nächsten Tage war alles zu einer Krystallmasse erstarrt. Nach üblicher Aufarbeitung und Umkrystallisieren aus Alkohol wurden sechsseitige Prismen vom Schmp. 106—107° erhalten. Beim Trocknen fand eine langsame Zersetzung statt, wobei ein Geruch nach Benzylbromid zu bemerken war<sup>2)</sup>.

0.2290 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 773 mm). — 0.3920 g Sbst.: 0.2034 g AgBr. — 0.4320 g Sbst.: 0.2234 g AgBr.

$C_{18}H_{23}ONBr$ . Ber. N 4.02, Br 22.99.

Gef. » 4.11, » 22.08, 22.01.

$\beta$ ) 1.8 g Methyl-benzyl-*o*-anisidin<sup>1)</sup> wurden mit 1.2 g Allylbromid versetzt. Am nächsten Tage hatten sich etwas dickes Öl und Krystalle abgesetzt. Nach einer Woche war alles eine feste Masse. Nach dem Umkrystallisieren aus kaltem Alkohol und Ätherzusatz wurden dieselben charakteristischen Prismen vom Schmp. 106—107°, wie oben, erhalten.

Der dritte Weg, Addition von Methylbromid an Benzyl-allyl-*o*-anisidin, wurde nicht eingeschlagen.

Methyl-allyl-benzyl-*o*-methoxyphenyl-ammonium-*d*-camphersulfonat.

26.3 g Ammoniumbromid wurden mit 25.6 g *d*-camphersulfonsaurem Silber in Essigester und wenig Alkohol durch Kochen zur Reaktion gebracht. Die heiß abfiltrierte Lösung gab nach dem Einengen und Zusatz von Äther eine reichliche Krystallbildung; große zusammengewachsene Krystalle vom Schmp. 108—109°. Dasselbe Sulfonat konnte auch aus dem Jodid<sup>1)</sup> erhalten werden.

0.1810 g Sbst.: 0.4466 g CO<sub>2</sub>, 0.1150 g H<sub>2</sub>O.

$C_{28}H_{37}O_5NS$ . Ber. C 67.23, H 7.42.

Gef. » 67.27, » 7.79.

Verschiedentliche Versuche, dieses Salz durch fraktionierte Krystallisation zu spalten, blieben erfolglos. 24 g des Sulfonats wurden in

<sup>1)</sup> vergl. E. Wedekind u. E. Fröhlich, diese Berichte **39**, 486 [1906].

<sup>2)</sup> Daher auch das Minus im Bromgehalt gegenüber der theoretischen Zahl.



Essigester und wenig Alkohol heiß gelöst, zur erkalteten Lösung Äther zugegeben und stehen gelassen. Die erhaltene Fraktion wurde nochmals ebenso behandelt. Die Schlußfraktion (8.4 g) zeigte keine Spaltung an.

Polarisation: 0.5530 g Subst. (in 20 ccm Wasser von 20° im 2-dcm-Rohr):  $\alpha = +0.55^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +10.32^\circ$  und  $[M]_D = +51.50^\circ$ .

Tübingen und Riga, im Februar 1907.

### 143. Emil Fröhlich und Edgar Wedekind: Über asymmetrische Ammoniumsalze des *p*-Anisidins.

[XXVIII. Mitteilung<sup>1)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 19. Februar 1907).

Anschließend an Untersuchungen von E. Wedekind über asymmetrische Ammoniumbasen des *p*- und *o*-Toluidins<sup>2)</sup>, sowie über ähnliche Salze vom *o*-Anisidin<sup>3)</sup> und *p*-Phenetidin (vergl. die voranstehende Mitteilung), soll hier ein abschließender Versuch über ein *asymm.* Ammoniumsalz des *p*-Anisidins mitgeteilt werden. Ein Fall von inaktiver Isomerie, wenn die Salze nach verschiedenen Methoden dargestellt werden, ist auch hier nicht beobachtet worden. Versuche, die *p*-Anisylmethyl-allyl-benzyl-ammoniumbase zu spalten, waren mit großer Umständlichkeit verbunden, da die beiden Antipoden in ihren *d*-Bromcamphersulfonaten und *d*-Camphersulfonaten nur sehr geringe Löslichkeitsunterschiede aufwiesen. Dem asymmetrischen aktiven Kation  $(C_6H_4 \overset{1}{.} OCH_2 \overset{4}{.})(CH_2)(C_3H_5)(C_7H_7)N^+$  kommt die Molekulardrehung  $+17.45^\circ$  zu, während das entsprechende Jodid eine Drehung von  $+25.6^\circ$  zeigt. Die Racemisationsgeschwindigkeit des letzteren in Chloroform ist sehr gering.

Die für diese Versuche erforderlichen sekundären und tertiären Basen mußten neu hergestellt werden.

#### Formyl-*p*-anisidin<sup>4)</sup>.

12 g *p*-Anisidin wurden gepulvert, mit ca. 15 g Ameisensäure (von 90 %) übergossen und zwei Stunden lang gekocht. Darauf wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei die Formylverbindung zuerst

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen, s. Fußnote 1 der voranstehenden Mitteilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 2712 [1904]; **37**, 3894 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 481 [1906].

<sup>4)</sup> Vergl. D. R.-P. 49075, Frdl. II, 528.