

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.

ölig ausfiel, bald aber erstarrte. Abfiltriert und getrocknet, konnte die Formylverbindung direkt zur Darstellung des Methyl-*p*-anisidins benutzt werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurden derbe Prismen vom Schmp. 80—81° erhalten. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2009 g Sbst.: 0.4785 g CO<sub>2</sub>, 0.1077 g H<sub>2</sub>O. — 0.2010 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.27.

Gef. » 63.49, » 6.00, » 9.12.

#### Methyl-*p*-anisidin.

151 g Formyl-*p*-anisidin wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und hierzu 23 g 10-proz. Natriumäthylat zugegeben. Hierauf wurden 160 g Methyljodid in Portionen hinzugefügt, wobei eine lebhafte Reaktion begann, die durch späteres Kochen zu Ende geführt wurde. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden war, wurde die ölige Formylverbindung durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zerstört. Durch Zusatz von Natronlauge wurde die Base abgeschieden, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 58 g NaNO<sub>2</sub> nitrosiert, wobei eine feste Nitrosoverbindung ausfiel. Letztere wurde abfiltriert und mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base wurde mit Wasserdampf abgetrieben und im Vakuum destilliert. Sdp. 135—136° bei 19 mm Druck. Ausbeute 25 g. Das Öl wurde in der Kälte fest. Auf der Tonplatte abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert, wurden kleine mikroskopische Kryställchen vom Schmp. 37° erhalten. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0.1660 g Sbst.: 0.4271 g CO<sub>2</sub>, 0.1513 g H<sub>2</sub>O. — 0.1703 g Sbst.: 15.6 ccm N (22°, 747 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 70.08, H 8.03, N 10.22.

Gef. » 70.00, » 8.10, » 10.40.

#### Benzyl-*p*-anisidin.

49.2 g *p*-Anisidin (2 Mol.) und 25.2 g Benzylchlorid (1 Mol.) wurden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit begann eine lebhafte Reaktion, und die Masse erstarrte zu einem mit Öl durchtränkten Krystallbrei. Nachdem noch einige Zeit erwärmt worden war, wurde die Masse mit Natronlauge behandelt und das abgeschiedene Öl im Vakuum destilliert. Sdp. 236—238° bei 32 mm Druck. Ausbeute 15 g. Das dicke gelbliche Öl wurde bald fest. Aus Ligroin zweimal umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 52°. Löslichkeit wie oben.

0.1731 g Sbst.: 0.5008 g CO<sub>2</sub>, 0.1113 g H<sub>2</sub>O. — 0.1479 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 745 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 78.90, H 7.00, N 6.60.

Gef. » 78.86, » 7.19, » 6.77.

Methyl-allyl-*p*-anisidin.

41 g Methyl-*p*-anisidin und 50.4 g Allyljodid wurden gemischt, wobei unter starker Wärmeentwicklung Vereinigung eintrat, sodaß gut geschüttelt und gemischt werden mußte. Nach Behandeln mit Natronlauge wurde das Öl im Vakuum destilliert. Sdp. 172—173° bei 60 mm Druck. Ausbeute 34 g.

0.1420 g Sbst.: 0.4080 g CO<sub>2</sub>, 0.1089 g H<sub>2</sub>O. — 0.1720 g Sbst.: 14.9 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 74.57, H 8.47, N 7.92.  
Gef. » 74.40, » 8.58, » 8.04.

Methyl-benzyl-*p*-anisidin.

20 g Methyl-*p*-anisidin und 25 g Benzylbromid wurden gemischt, wobei starke Wärmeentwicklung auftrat. Aufarbeitung wie oben. Im Vakuum destilliert, hellgelbes Öl vom Sdp. 220—222° bei 30 mm Druck. Ausbeute 17 g.

0.1440 g Sbst.: 0.4178 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 0.3206 g Sbst.: 18.2 ccm N (31°, 734 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. C 79.30, H 7.49, N 6.16.  
Gef. » 79.11, » 7.40, » 6.18.

Methyl-allyl-*p*-methoxyphenyl-benzyl-ammoniumjodid.

α. 3.5 g Methyl-allyl-*p*-anisidin und 4.3 g Benzyljodid gaben unter Wärmeentwicklung einen festen Krystallbrei. Mit Aceton gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, wurden Prismen, in Warzen gruppiert, vom Schmp. 132—133° erhalten. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Wasser. Nicht löslich in Aceton, Äther, Ligroin, Benzol.

0.4476 g Sbst.: 0.2637 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ONJ. Ber. J 32.15. Gef. J 31.83.

β. 1.8 g Methyl-benzyl-*p*-anisidin und 1.7 g Allyljodid gemischt, zeigten nach einiger Zeit Krystallbildung; am nächsten Tage war alles ein fester Krystallbrei. Aufarbeitung wie oben. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 132—133°, analog obigem Salz.

Methyl-allyl-*p*-methoxyphenyl-benzyl-ammoniumbromid.

α. 5.3 g Methyl-allyl-*p*-anisidin mit 5.2 g Benzylbromid gemischt, gaben unter schwacher Wärmeentwicklung eine feste Masse. Aufarbeitung wie oben. Prismen aus Alkohol vom Schmp. 147—148°. Löslicher als das entsprechende Jodid.

0.4114 g Sbst.: 0.2220 g AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ONBr. Ber. Br 22.99. Gef. Br 22.97.

β. 1.8 g Methyl-benzyl-*p*-anisidin und 1.3 g Allylbromid hatten sich am nächsten Tage zu einem Krystallbrei vereinigt. Nach Aufarbeitung und

Umkrystallisieren aus Alkohol wurden analoge Prismen wie oben vom Schmp. 147—148° erhalten.

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

4.8 g Ammoniumbromid und 5.8 g *d*-bromcamphersulfosaures Silber wurden mit Essigester und wenig Alkohol übergossen und durch Kochen zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von Chloroform, um das Sulfonat besser zu lösen, wurde die Lösung abfiltriert und konzentriert. Auf Zusatz von Äther krystallisierte das Bromcamphersulfonat aus. Ausbeute 6,2 g (theor. 8.0 g). Schmp. 159—160°.

0.3500 g Sbst.: 0.1168 g AgBr.

$C_{23}H_{35}O_5NSBr$ . Ber. Br 13.85. Gef. Br 14.20.

Das erhaltene Sulfonat wurde polarisiert und weiter fraktioniert.

0.2381 g Sbst.: (20 ccm Wasser, 2 dcm, 20°)  $\alpha = +1.12^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +47^\circ$ ,  $[M]_D = +271^\circ$ .

Das Fraktionieren wurde vorgenommen durch Lösen des Sulfonates in kaltem Chloroform mit darauf folgendem Zufügen von Äther. Das ausgefallene Sulfonat wurde ebenso weiter behandelt, und auf diese Weise der schwerer lösliche Anteil gewonnen. Die jedesmal erhaltenen Mengen waren folgende.

I. 4, II. 3.8, III. 3.5, IV. 2.9, V. 2.5, VI. 2.4 g.

Die letzte Fraktion zeigte beginnende Spaltung an. Alle Werte beziehen sich auf 25 ccm Wasser als Lösungsmittel, 25 cm Rohrlänge und 20°.

Fraktion 6. 0.3330 g Sbst.:  $\alpha = +1.32^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +39.65^\circ$ ,  $[M]_D = +229^\circ$   
0.1740 » » » 0.68° » 39.08° » 226°.

In diesem Falle käme also der Berechnung nach auf den Stickstoff — 45° (271—226°), da das *d*-Bromcamphersulfosäureion um + 271° dreht. Das aus diesem Camphersulfonat durch Fällen mit Jodkalium hergestellte Ammoniumjodid zeigte tatsächlich geringe Linksdrehung, doch wurden diese Spaltversuche wegen geringer Aussicht, auf einen konstanten Drehwert zu kommen, aufgegeben.

0.1940 g Jodid in  $CHCl_3$ :  $\alpha = -0.05^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -2.58^\circ$ ,  $[M]_D = -10.18^\circ$ .

Dieselben Schwierigkeiten ergaben sich, als Spaltversuche mit der *d*-Camphersulfosäure vorgenommen wurden. Auch hier wurde erst nach mühseligem Fraktionieren eine beginnende Spaltung festgestellt.

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

55 g Ammoniumbromid und 53.6 g *d*-camphersulfosaures Silber wurden wie oben zur Reaktion gebracht. Die abfiltrierte und eingeeengte Lösung gab nach Zusatz von Äther 64 g Sulfonat. Schmp. 153°.

0.1521 g Sbst.: 0.3758 g CO<sub>2</sub>, 0.1030 g H<sub>2</sub>O. — 0.1845 g Sbst.: 4.6 ccm N (25°, 767 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 67.33, H 7.42, N 2.81.  
Gef. » 67.38, » 7.58, » 2.89.

Da dieses Sulfonat bei der Polarisation keine Spaltung anzeigte, wurde eine Fraktionierung aus Chloroform und Äther vorgenommen, wie oben beschrieben.

Fraktion I. 64, II. 32, III. 20, IV. 13, V. 9.2, VI. 3.3 g

Die beobachteten Drehwerte der einzelnen Fraktionen waren folgende: (20 ccm Wasser, 20 cm, 20°).

Fraktion 2.	0.6085 g Sbst.:	$\alpha = +0.77^\circ$ ,	$[\alpha]_D = +12.66^\circ$ ,	$[M]_D = +63.14^\circ$
» 3.	0.4085 »	» 0.52°	» 12.76°	» 63.66°
» 4.	0.8010 »	» 0.17°	» 14.61°	» 72.90°
» 6.	0.4480 »	» 0.68°	» 15.18°	» 75.72°

Der Versuch wurde mit 17 g wiederholt.

I. 17, II. 16.2, III. 8.9, IV. 5.9, V. 5.5, VI. 4.8.

Folgende Drehwerte wurden beobachtet (25 ccm, 25 cm, 20°).

Fraktion 1.	0.4640 g Sbst.:	$\alpha = +0.48^\circ$ ,	$[\alpha]_D = +10.35^\circ$ ,	$[M]_D = +51.62^\circ$
» 6.	0.5560 »	» 0.77°	» 13.85°	» 69.10°
	0.4330 »	» 0.66°	» 13.86°	» 69.15°

Das aus Fraktion 6 hergestellte Ammoniumjodid zeigte nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in Chloroformlösung folgenden Wert.

1.0016 g Sbst.:  $\alpha = +0.64^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +6.39^\circ$ ,  $[M]_D = +25.23^\circ$   
0.1980 » » » 0.13° » 6.56° » 25.98°

Aus der Berechnung ergibt sich für das rechtsdrehende Ammoniumion  $[M]_D + 17.45^\circ$  (69.15—51.7°). Dieses Ammoniumjodid zeigte gegenüber der sonst beobachteten schnellen Autoracemisation in Chloroform nur geringe Tendenz dazu, denn am anderen Tage hatte sich die Drehung kaum merklich geändert. Bei weiterem Stehen im Sonnenlicht färbte sich die Lösung so gelb, daß keine genauen Ablesungen mehr gemacht werden konnten, doch schien sich auch unter diesen Bedingungen der Wert nur langsam zu verringern. Das Jodid zeigte denselben Schmelzpunkt (133°), wie das inaktive Salz.

Riga und Tübingen, im Februar 1907.