

Die Platindoppelverbindung  $(\text{CCl}_3 \cdot \text{C}[\text{N}]\text{H} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4^- + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Versetzen der konzentrierten wäßrigen Lösung des Trichloracetphenylamidinchlorhydrats mit konzentrierter Platinchloridlösung als gelber, in Wasser und Alkohol löslicher Niederschlag.

0.1032 g Sbst.: 0.0220 g Pt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_{12}\text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pt 21.58. Gef. Pt 21.32.

## 225. E. Fröhlich und E. Wedekind: Über die Aktivierung des *n*-Butyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniums.

[XXIX. Mitteilung<sup>1)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.]  
(Eingegangen am 4. April 1907; vorgetragen<sup>2)</sup> in der Sitzung vom 11. März von Hrn. E. Wedekind.)

In der homologen Reihe<sup>3)</sup> von optisch-aktiven asymmetrischen Ammoniumsalzen, welche dem Typus  $\text{Hlg} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})$  entsprechen, fehlte nur noch, wenn man von den schwer zugänglichen isomeren Amyl-ammoniumbasen absieht, das entsprechende *n*-Butyl-ammoniumsalz ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ). Wir haben diese Lücke nunmehr ausgefüllt und das aktive *n*-Butyl-methyl-benzyl-phenyl-ammonium durch mühsame Fraktionierung des *d*-Camphersulfonates aus Chloroform-Äther in der linksdrehenden Form gewonnen; Konstanz des molekularen Drehwertes wurde erst mit der 27. Fraktion erreicht. Derselbe ergab sich zu  $-202.1^\circ$ ; daraus berechnet sich für das aktive Kation  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}^+$  eine Molekulardrehung von  $-253.8^\circ$ . Das zugehörige Jodid zeigte in Alkohol  $[\text{M}]_D = -319.6^\circ$  und in Chloroform  $-346.1^\circ$ . Es zeigt sich also wieder, wie bei den homologen aktiven Salzen dieser Reihe ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehgröße<sup>4)</sup>. Chloroformische Lösungen des *l*-Butylammonium-

<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]; **40**, 1001, 1009 [1907]; Ann. d. Chem. **318**, 90 ff. [1901]; Ztschr. f. physikal. Chem. **45**, 235 ff. [1903] und Ztschr. f. Elektrochem. **1906**, 330, 515.

<sup>2)</sup> Im Zusammenhang mit den Mitteilungen XXVII und XXVIII (vergl. diese Berichte **40**, 1001 ff. und 1009 ff. [1907]).

<sup>3)</sup> Diese Reihe wurde zum Teil von Wedekind und Fröhlich, zum Teil von M. B. Thomas und H. O. Jones (vergl. Journ. Chem. Soc. **89**, 280 ff. [1906]) bearbeitet.

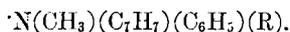
<sup>4)</sup> Das kürzlich beschriebene aktive Ammoniumsalz der *p*-Phenetidinreihe ließ einen solchen Einfluß nicht erkennen (vergl. diese Berichte **40**, 1007 [1907]).

jodides erleiden Autoinaktivierung, und zwar mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit<sup>1)</sup> als bei dem früher beschriebenen strukturisomeren aktiven Isobutyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid, wie aus folgender Gegenüberstellung der zeitlichen Abnahme der Drehwerte zu ersehen ist:

<i>n</i> -Butyl-ammoniumjodid	<i>i</i> -Butyl-ammoniumjodid	} im zerstreuten Tageslicht.
Anfangswert: $[M]_D = -346.1^0$	Anfangswert: $[M]_D = -298^0$	
nach 3 Stdn.: » = $-296.8^0$	nach 1 Std.: » = $-66.26^0$	
» 4 » : » = $-275.3^0$		

Hier ist also zum ersten Mal ein Einfluß der Atomverkettung auf die Geschwindigkeit der Autoracemisation zu konstatieren.

Der Drehwert der aktiven *n*-Butyl-ammoniumbase fügt sich in bezug auf seine Größenordnung den Werten der homologen Reihe gut ein, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:



R	$[M]_D$ des Ions	$[\alpha]_D$ des Jodides in Chloroform	$[M]_D$ des Jodides in Alkohol	$[M]_D$ des Jodides in Chloroform
$C_2H_5$ . . . . .	65 <sup>0</sup>	56.5 <sup>0</sup>	138.8 <sup>0</sup>	189.2 <sup>0</sup>
<i>n</i> - $C_3H_7$ . . . . .	299 <sup>0</sup> (285 <sup>0</sup> )	102 <sup>0</sup>	354 <sup>0</sup>	374 <sup>0</sup>
<i>i</i> - $C_3H_7$ (Thomas und Jones) . . . . .	398 <sup>0</sup>	138.2 <sup>0</sup>	—	507 <sup>0</sup>
<i>n</i> - $C_4H_9$ . . . . .	254 <sup>0</sup>	90.6 <sup>0</sup>	319.6 <sup>0</sup>	346 <sup>0</sup>
<i>i</i> - $C_4H_9$ . . . . .	323 <sup>0</sup> (279 <sup>0</sup> )	78.3 <sup>0</sup>	349 <sup>0</sup> (374 <sup>0</sup> )	298 <sup>0</sup>
<i>i</i> - $C_5H_{11}$ (Thomas und Jones) . . . . .	287 <sup>0</sup>	100 <sup>0</sup>	—	395 <sup>0</sup>
$C_3H_5$ (Allyl) . . . . .	167 <sup>0</sup>	55.2 <sup>0</sup>	192 <sup>0</sup> in Aceton- Methylalkohol	201.5 <sup>0</sup>

Bei Betrachtung dieser Zahlen fällt zweierlei auf: der enorme Sprung von Äthyl zu *n*-Propyl (Differenz ca. 225<sup>0</sup> für das Ion), sowie der relativ kleine Drehwert des ungesättigten Radikals (Allyl) gegenüber den Werten der meisten gesättigten Alkoholradikale, da bei Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs das Drehvermögen durch Einführung von ungesättigten Gruppen in der Regel gesteigert wird. Von den strukturisomeren Basen haben diejenigen mit verzweigter Kohlenstoffkette ein größeres Drehvermögen als die Basen mit geradliniger Kette.

<sup>1)</sup> Quantitative Messungen derselben werden zur Zeit in Angriff genommen.

Eine Beziehung<sup>1)</sup> zwischen Gruppengewicht und Rotationsvermögen scheint nicht vorhanden zu sein<sup>2)</sup>.

### Experimentelles.

#### Methyl-*n*-butyl-anilin.

53 g Methylanilin und 100 g *n*-Butyljodid wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade zur Reaktion gebracht. Das Butyljodid wurde jedoch in Portionen zugegeben; nach jeder Zugabe wurde die Mischung 6—7 Stunden erwärmt und darauf mit Natronlauge das Basengemisch abgeschieden, welches nun ebenso mit einer zweiten Portion Butyljodid behandelt wurde. Auf diese Weise wurde die Ausbeute an tertiärer Base beträchtlich größer. Sdp. 240—244°. Ausbeute: 30 g.

0.2133 g Sbst.: 0.6331 g CO<sub>2</sub>, 0.2002 g H<sub>2</sub>O. — 0.1780 g Sbst.: 13.3 ccm N (20°, 748 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 80.98, H 10.43, N 8.59.  
Gef. » 80.95, » 10.50, » 8.59.

#### Methyl-butyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid.

16.4 g Methyl-butyl-anilin und 21.8 g Benzyljodid wurden gemischt, wobei starke Wärmentwicklung auftrat und die Masse krystallinisch wurde. Mit Aceton angerieben und aus Alkohol umkrystallisiert, wurden Nadeln vom Zersetzungspunkt 140—141° erhalten.

0.4359 g Sbst.: 0.2668 g AgJ. — 0.3949 g Sbst.: 0.1941 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>NJ. Ber. J 33.34. Gef. J 33.08, 33.30.

#### Methyl-butyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid.

16.4 g Methyl-butyl-anilin und 17 g Benzylbromid wurden gemischt, wobei 10 ccm Benzol hinzugegeben wurden, wodurch das Ammoniumbromid besser krystallinisch wird. Am anderen Tage war alles eine feste Masse. Durch Krystallisation aus Alkohol wurden Nadeln vom Zersetzungspunkt 157—158° erhalten.

0.3632 g Sbst.: 0.2024 g AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>NBr. Ber. Br 23.94. Gef. Br 23.71.

<sup>1)</sup> Vergl. M. B. Thomas und H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. 89, 280 ff. [1906], woselbst ein Versuch gemacht ist, das Guyesche Asymmetrieproduct auf das asymmetrische Stickstoffatom anzuwenden.

<sup>2)</sup> Ob in allen Fällen vollkommene Konstanz der Endwerte erreicht wurde, läßt sich allerdings bei den experimentellen Schwierigkeiten nicht behaupten.

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

16.7 g Ammoniumbromid und 16.9 g *d*-camphersulfosaures Silber wurden mit Essigester und etwas Alkohol übergossen und durch Kochen zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von Chloroform, um das Sulfonat besser zu lösen, wurde vom Bromsilber abfiltriert und konzentriert. Auf Zusatz von Äther fiel das Sulfonat aus. Ausbeute 17 g. Zersetzungspunkt 159°.

0.1830 g Sbst.: 0.4638 g CO<sub>2</sub>, 0.1341 g H<sub>2</sub>O. — 0.1628 g Sbst.: 0.4124 g CO<sub>2</sub>, 0.1192 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 69.28, H 8.04.  
Gef. » 69.11, 69.09, » 8.21, 8.15.

Aktivierungsversuche.

Da das so erhaltene *d*-Camphersulfonat schon eine geringere Drehung aufwies, als dem Camphersulfosäure-Ion entspricht, wurde eine Fraktionierung aus Chloroform vorgenommen. Das Sulfonat wurde in Chloroform gelöst und kalt mit Äther versetzt; das ausgeschiedene Sulfonat wurde ebenso weiter behandelt. Der schwerer lösliche Anteil wurde auf diese Weise abgeschieden und erwies sich als *l*-Ammonium-*d*-camphersulfonat. Der erste Fraktionierungsversuch ergab folgende Resultate.

I. Versuchsreihe.

Die oben erhaltenen 14 g (Fr. I) lieferten folgende Drehwerte (25 ccm Wasser, 25 cm Rohrlänge, 20°):

Fr. I: 0.4330 g Sbst.:  $\alpha = +0.37^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +8.55^\circ$ ,  $[M]_D = +41.44^\circ$ .

Die folgenden Fraktionen ergaben unter denselben Bedingungen die nachstehenden Zahlen:

Fr. II: 0.5560 g Sbst.:  $\alpha = +0.18^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +3.24^\circ$ ,  $[M]_D = +15.70^\circ$ .

» III: 0.6150 » » » =  $-0.36^\circ$ , » =  $-5.85^\circ$ , » =  $-28.39^\circ$ .

» IV: 0.6222 » » » =  $-1.36^\circ$ , » =  $-21.21^\circ$ . » =  $-102.9^\circ$ .

Da bei der letzten Fraktion die ausgeschiedene Menge nur noch 2 g betrug, so konnte der Versuch nicht fortgesetzt werden. Als das zweite Mal von einer größeren Menge ausgegangen wurde, ließ sich die Fraktionierung bis zur Konstanz des Drehwertes fortsetzen.

II. Versuchsreihe.

44.9 g Ammoniumbromid und 45.7 g *d*-Camphersulfonat wurden umgesetzt. Es krystallisierten 48 g aus, statt 65.3 g, die theoretisch zu erwarten wären. Die Fraktionierung wurde wie oben beschrieben vorgenommen; nur wurde jedesmal etwas mehr ausgefällt, um größere Verluste zu vermeiden. Die einzelnen Fraktionen in Grammen waren folgende:

I. 48, II. 37, III. 33, IV. 31, V. 29, VI. 28, VII. 27, VIII. 26, IX. 23, X. 19, XI. 18.5, XII. 17.7, XIII. 16.5, XIV. 15.8, XV. 14.9, XVI. 14.7, XVII. 14.2, XVIII. 13.5, XIX. 12.2, XX. 11.9, XXI. 11, XXII. 10.8, XXIII. 10.1, XXIV. 9, XXV. 8.5, XXVI. 8, XXVII. 7.6.

Die beobachteten Werte waren folgende (25 ccm Wasser, 25 cm Rohrlänge, 20°):

Fr. V:	0.2604 g Sbst.:	$\alpha = -0.11^\circ$ ,	$[\alpha]_D = -4.22^\circ$ ,	$[M]_D = -20.48^\circ$ .
» X:	0.2048 » »	$\alpha = -0.30^\circ$ ,	$\alpha = -14.65^\circ$ ,	$\alpha = -71.04^\circ$ .
» XV:	0.1892 » »	$\alpha = -0.70^\circ$ ,	$\alpha = -37.03^\circ$ ,	$\alpha = -179.6^\circ$ .
» XX:	0.2493 » »	$\alpha = -1.00^\circ$ ,	$\alpha = -40.12^\circ$ ,	$\alpha = -194.5^\circ$ .
» XXIV:	0.2515 » »	$\alpha = -1.08^\circ$ ,	$\alpha = -41.75^\circ$ ,	$\alpha = -202.4^\circ$ .
» XXVII:	0.2124 » »	$\alpha = -0.88^\circ$ ,	$\alpha = -41.44^\circ$ ,	$\alpha = -200.9^\circ$ .

Da, nach den letzten Beobachtungen zu urteilen, schon Konstanz eingetreten war, wurde, um sicher zu sein, die letzte Fraktion nochmals in zwei Teile zerlegt, von denen beide, sowohl der leichter lösliche (A), als auch der schwerer lösliche (B) Anteil, polarisiert wurden.

A. 0.1026 g Sbst.:  $\alpha = -0.43^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -41.92^\circ$ ,  $[M]_D = -203.1^\circ$ .

B. 0.1037 » »  $\alpha = -0.43^\circ$ ,  $\alpha = -41.48^\circ$ ,  $\alpha = -201^\circ$ .

Da diese beiden letzten Zahlen übereinstimmen, so war Konstanz des Drehwertes anzunehmen. Weil bei den kleinen angewandten Mengen relativ große Beobachtungsfehler möglich waren, so wurde der endgültige Drehwert nochmals in konzentrierter Lösung bestimmt.

0.7652 g Sbst.:  $\alpha = -3.20^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -41.97^\circ$ ,  $[M]_D = -202.1^\circ$ .

Da das *d*-Camphersulfosäure-Ion den Wert  $[M]_D = +51.7^\circ$  hat, so ergibt sich für das linksdrehende Ammonium-Ion die Molekularrotation  $-253.8^\circ$  ( $202.1^\circ + 51.7^\circ$ ). Das Camphersulfonat der aktiven Base schmolz höher als dasjenige der inaktiven Base. Aus diesem Sulfonat erhielten wir durch Fällen mit Jodkalium das linksdrehende Methylbutyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid, dessen Drehwert in Alkohol und Chloroform bestimmt wurde. In letzterem Lösungsmittel wurde, wie schon erwähnt, Autoracemisation beobachtet.

In Alkohol: 0.1793 g Sbst.:  $\alpha = -1.50^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -83.66^\circ$ ,  $[M]_D = -319.6^\circ$

In Chloroform: 0.1931 » »  $\alpha = -1.75^\circ$ ,  $\alpha = -90.61^\circ$ ,  $\alpha = -346.1^\circ$ .

Beim Stehen im zerstreuten Tageslicht ging der Drehwert der chloroformischen Lösung auf folgende Werte herunter:

Nach 3 Stdn.  $\alpha = -1.50^\circ$ ,  $[\alpha] = -77.67^\circ$ ,  $[M] = -296.8^\circ$ .

» 4 »  $\alpha = -1.24^\circ$ ,  $[\alpha] = -64.21^\circ$ ,  $[M] = -275.3^\circ$ .

Hrn. stud. W. Kalning sprechen wir hiermit unseren Dank für seine Hilfe bei den zahlreichen Fraktionierungen aus.

Riga und Tübingen, im März 1907.