

618. Jakob Meisenheimer: Eine neue Art von Asymmetrie beim Stickstoffatom.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]
 (Eingeg. am 12. Nov. 1908; vorgetr. in der Sitzung am 9. Nov. 1908 vom Verf.)

Es sind bisher zwei Arten von Isomerie bekannt¹⁾, welche auf die verschiedene Lagerung der Atome im Raum um ein Stickstoffatom zurückzuführen sind. Die eine findet sich beim dreiwertigen Stickstoff; sie tritt auf, wenn von den drei Valenzen des Stickstoffs zwei doppelt an Kohlenstoff oder an ein zweites Stickstoffatom gebunden sind, und ist besonders bei Oximen und Diazokörpern beobachtet worden. Diese Isomerie entspricht der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure in der Kohlenstoffreihe; es ist geometrische oder *cis-trans*-Isomerie. Sie beruht nicht auf einer asymmetrischen Gruppierung der Radikale um ein Zentralatom, sondern auf ihrer verschiedenen Anordnung zu einer durch die Ebene der doppelten Bindung gelegten Fläche.

Die zweite Art von Isomerie gehört der fünfwertigen Form des Stickstoffs zu. Sie ist bisher nur dann beobachtet worden, wenn sämtliche 5 mit dem Stickstoff vereinigten Gruppen verschieden sind und beruht im Gegensatz zu der ersterwähnten Art auf der asymmetrischen Lagerung der Radikale um das Stickstoffatom selbst. Die Isomerie ist eine Spiegelbild-Isomerie; die Substanzen treten in zwei optischen Antipoden auf, welche sich durch den Sinn ihres Drehungsvermögens für polarisiertes Licht unterscheiden. Der erste mit Sicherheit erwiesene hierher gehörige Fall ist von W. J. Pope und S. J. Peachey²⁾ beschrieben worden, welchen es gelang, die Salze des Benzyl-phenyl-allyl-methyl-ammoniumhydroxyds mit Hilfe des *d*-Camphersulfonats in zwei entgegengesetzt optisch aktiven Formen zu gewinnen. Seither ist, insbesondere durch E. Wedekind und seine Mitarbeiter, eine ganze Anzahl weiterer Beispiele der gleichen Art bekannt geworden.

Nun reicht aber an und für sich und von allen weiteren Voraussetzungen abgesehen schon das Vorhandensein von vier verschiedenen Radikalen hin, um theoretisch das Auftreten spiegelbildisomerer Formen vorhersehen zu lassen. Indessen sind bisher alle Versuche,

¹⁾ Im Interesse der Räumersparnis verweise ich bezüglich der umfangreichen Literatur auf die neuerdings erschienenen Lehrbücher der Stereochemie von A. Hantzsch (Leipzig 1904), A. Werner (Jena 1904), E. Wedekind (Leipzig 1907) und J. H. van't Hoff (Braunschweig 1908).

²⁾ Journ. Chem. Soc. **77**, 1127 [1899].

optische aktive Ammoniumverbindungen darzustellen, in welchen 2 der substituierenden Radikale einander gleich sind, gescheitert und van't Hoff schließt in der 3. Aufl. seiner »Lagerung der Atome im Raume«, S. 120, aus diesen wiederholten Mißerfolgen, daß die Möglichkeit einer Spaltung von Ammoniumbasen mit 2 gleichen Radikalen wohl nunmehr als ausgeschlossen betrachtet werden könne¹⁾.

Soweit aus der Literatur ersichtlich, scheint bisher die Spaltung von Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs mit einer Doppelbindung am Stickstoffatom nicht versucht worden zu sein, obgleich für derartige Stoffe ganz ähnliche theoretische Voraussetzungen gelten wie für Verbindungen mit zwei gleichen Radikalen. Es liegt dies wohl hauptsächlich daran, daß Ammoniumbasen von sicher bekannter Konstitution mit einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung kaum bekannt und untersucht sind — abgesehen allerdings von den quaternären Pyridinium- und Chinoliniumbasen, welche indessen, soviel mir bekannt, auch auf Spaltbarkeit noch nicht geprüft worden sind. Dagegen ist neuerdings eine andere Klasse von Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs, welche eine Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbindung enthalten, bequem zugänglich geworden, nämlich die Aminoxyde²⁾. Man erhält sie leicht, wenn man auf ein tertiäres Amin verdünnte, wäßrige Hydroperoxydlösung einwirken läßt; es entsteht so z. B. aus Dimethylanilin das Dimethylanilinoxid, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot O$. Verwandte man an Stelle des Dimethylanilins Methyläthylanilin, so mußte die Oxydation zu Methyl-äthyl-anilinoxid führen, d. h. zu einem für die Spaltungsversuche geeigneten asymmetrischen Aminoxyd.

Von dieser Substanz handeln die im Folgenden beschriebenen Versuche. Methyl-äthyl-anilin läßt sich entsprechend der von E. Bamberger und F. Tschirner³⁾ für Dimethylanilin gegebenen Vorschrift zum entsprechenden Aminoxyd oxydieren; die Reinigung über das Pikrat und die Umwandlung in das (natürlich inaktive) Chlorid machen keine Schwierigkeiten. Durch Umsetzung mit der berechneten Menge *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber in wäßriger Lösung erhält man aus dem Chlorid das *d*-Bromcamphersulfonat. Der Rückstand der eingedampften wäßrigen Lösung erstarrt rasch; durch fraktioniertes Krystallisieren aus Essigester und aus Wasser läßt er sich in einen

¹⁾ Die von O. Aschan (Ztschr. f. physikal. Chem. **46**, 293 [1903]) beschriebenen beiden Formen des Äthylen-trimethylen-dipiperidiniumdibromids sind nicht in optische Antipoden spaltbar; der Fall bedarf wohl noch weiterer Untersuchung.

²⁾ W. Wernick und R. Wolfenstein, diese Berichte **31**, 1553 [1898].

³⁾ Diese Berichte **32**, 342 [1899].

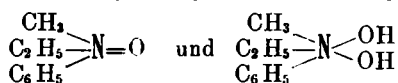
schwerer löslichen, höher schmelzenden, in Nadeln krystallisierenden Anteil und in einen leichter löslichen, niedriger schmelzenden, in prächtigen, dicken Prismen krystallisierenden Anteil zerlegen. Die so sehr verschiedene Ausbildung des Krystallhabitus ermöglicht ein erfolgreiches Auslesen der Krystalle, so daß es bei einiger Geduld ohne allzugroße Schwierigkeit gelingt, von dem schwerer löslichen Produkt etwa 75—80 % und auch von dem anderen über 50 % der Theorie in reinem Zustand zu gewinnen. Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab in $\frac{1}{30}$ -n. wäßriger Lösung für das schwerer lösliche Salz ein molekulares Drehungsvermögen für Natriumlicht $[M]_D = +233^\circ$, für das leichter lösliche $[M]_D = +313^\circ$. Da nach P. Walden das molekulare Drehungsvermögen der *d*-Bromcamphersulfonsäure selbst (bezw. ihres Ions) bei dieser Verdünnung etwa $+273^\circ$ beträgt, so berechnet sich daraus für das basische Ion $[M]_D = -40^\circ$, bezw. $+40^\circ$. Das schwerer lösliche *d*-Bromcamphersulfonat ist also das Salz der *l*-Base, das leichter lösliche das der *d*-Base. Aus der Gleichheit des absoluten Wertes der Drehung beider Basen geht hervor, daß die Spaltung völlig gelungen ist; dasselbe folgt auch daraus, daß das Drehungsvermögen und der Schmelzpunkt der schwerer löslichen Komponente durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr geändert werden konnte.

Die beiden Bromcamphersulfonate können auf dem Umwege über die Pikrate in die aktiven Chloride übergeführt werden. Diese sind schön krystallisierende, farblose Substanzen; sie sind beide noch weit leichter löslich als das inaktive Salz und so hygroskopisch, daß sie sich an der Luft nicht mehr absaugen lassen; sie mußten durch Dekantieren von der Mutterlauge befreit und gewaschen werden. Das aus dem höher schmelzenden *d*-Bromcamphersulfonat gewonnene *l*-Chlorid zeigte $[M]_D = -41^\circ$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem oben berechneten Werte. Dagegen besaß das aus dem leichter löslichen *d*-Bromcamphersulfonat dargestellte *d*-Chlorid ein etwas zu niedriges Drehungsvermögen, $[M]_D = +32^\circ$; es war offenbar noch nicht ganz rein und durch etwas inaktives Material verunreinigt.

Sowohl in den Bromcamphersulfonaten wie in den Chloriden liegen Ammoniumsalze vor, in welchen das Stickstoffatom mit 5 verschiedenen Radikalen vereinigt ist; die Spaltbarkeit dieser Verbindungen in optische Antipoden steht daher mit den bisherigen Erfahrungen durchaus im Einklange. Versetzt man aber nunmehr die wäßrigen Lösungen der aktiven Chloride mit der berechneten Menge Barytwasser — ich habe stets Barytwasser verwendet, um die Bildung von Carbonat mit Sicherheit zu vermeiden —, so werden die Basen in Freiheit gesetzt, und zwar muß man annehmen, daß in der entstehenden Lösung die Ammoniumbasen praktisch vollständig in

freiem und nicht ionisiertem Zustande vorliegen. Es sind nämlich nur sehr schwache Basen, deren Lösungen gegen Phenolphthalein vollkommen neutral reagieren¹⁾; dementsprechend reagieren die Chloride stark sauer und lassen sich bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit Barytwasser scharf titrieren.

Beim Zusatz von Barytwasser zu den Lösungen der Chloride sinkt $[M]_D$ etwa auf $\frac{3}{5}$ des ursprünglichen Wertes herab, nämlich von -41° auf -25° , bezw. von $+32^\circ$ auf $+20^\circ$. Dieser Drehungsrückgang ist jedoch nicht etwa auf eine Racemisation zurückzuführen, wie folgender Versuch beweist: *l*-Chlorid wurde in Wasser gelöst, mit Barytwasser gerade eben deutlich alkalisch gemacht und nach 3 Minuten wieder die äquivalente Menge Salzsäure zugegeben; die Drehung hatte nunmehr wieder genau den ursprünglichen Wert des Chlorids. Die Drehung der wie oben hergestellten Lösungen ändert sich ferner in 3 Tagen nicht oder nur sehr unerheblich, wie aus den unten mitgeteilten Zahlen hervorgeht. Das gefundene molekulare Drehungsvermögen von -25° bezw. $+20^\circ$ kommt mithin ohne Zweifel den freien Ammoniumbasen zu. Es ist nur die Frage: In welcher Form liegen diese vor? Es kommen 2 Formeln in Betracht, die des Methyl-äthyl-phenyl-aminoxysds und die des Methyl-äthyl-phenyl-hydroxyl-ammoniumhydroxyds:



Durch Eindampfen der wäßrigen Lösungen und Abtrennen des gebildeten Chlorbariums erhält man die Ammoniumbasen zunächst als sehr hygroskopische Öle. Das aus dem inaktiven Chlorid gewonnene erstarrt nach mehrtägigem Stehen über Phosphorpentoxyd, dagegen sind die aktiven Basen bisher nicht in festem Zustande erhalten und daher auch noch nicht analysiert worden. Die Analyse würde ohnehin nur, wenn sie die Dihydroxylformel bestätigen würde, über den Zustand der Base in der wäßrigen Lösung Aufschluß geben. Die weitere Untersuchung wird wahrscheinlich ergeben, daß beide Formeln aktive Substanzen darstellen. Für die folgenden Betrachtungen ist die Entscheidung der Frage zunächst belanglos. Soviel steht durch die bisher aufgefundenen Tatsachen mit Sicherheit fest, daß eine von beiden Formen aktiv sein muß; in beiden aber sind zwei Valenzen des fünfwertigen Stickstoffs an das gleiche Radikal gebunden: In dem Oxyd sind sie durch je eine Valenz desselben Sauerstoffatoms abgesättigt, in der Dihydroxylverbindung durch je eine Hydroxylgruppe. Wir haben

¹⁾ Dieselbe Beobachtung machten auch E. Bamberger und F. Tschirner a. a. O., S. 344, beim Dimethylanilinoxid.

also hier den Fall realisiert, daß eine Verbindung des fünfwertigen Stickstoffs trotz Gleichheit zweier Radikale in optischen Antipoden auftritt.

In welcher Weise läßt sich die neu gefundene Tatsache theoretisch für die Erkenntnis der Stereochemie des Stickstoffatoms verwerten¹⁾? Denkt man sich entsprechend der ursprünglichen Auffassung von van't Hoff das Stickstoffatom in der Mitte eines Würfels und zwei Valenzen ausstrahlend nach zwei sich diagonal gegenüberliegenden Würfecken, während die anderen drei symmetrisch zu diesen nach drei mit einer der beiden vorgenannten Ecken durch eine Würfelkante verbundenen Ecken gerichtet sind, so sind bei Verschiedenheit sämtlicher Radikale vier Stellungsisomere denkbar, von denen jedes noch in optische Antipoden spaltbar wäre, also im ganzen 8 Isomere. Dabei ist noch die (vorläufig ungestützte) Voraussetzung gemacht, daß das elektrolytisch abdissoziierbare Radikal stets denselben Platz, und zwar eine der beiden sich diametral gegenüberliegenden Würfecken einnimmt. Werden 2 von den 5 Radikalen einander gleich, so bleibt die Zahl der Isomeren unverändert, wenn die ionisierbare Gruppe gleich einer der übrigen 4 Gruppen wird (das ist also der hier in Betracht kommende Fall), sie vermindert sich auf die Hälfte (3 Stellungsisomere, von denen eins spaltbar ist), wenn von letzteren 4 Gruppen 2 einander gleich werden. Das Modell ergibt mithin weit mehr Isomeriemöglichkeiten, als durch das Experiment bisher nachgewiesen worden sind. Ich beabsichtige, Ammoniumbasen, in welchen zwei Valenzen des Stickstoffatoms durch eine Kohlenstoffdoppelbindung abgesättigt sind, auf ihre Spaltbarkeit zu prüfen; sollten auch diese Versuche, wie nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten, negativ ausfallen, so wird man wohl endgültig annehmen müssen, daß das van't Hoff'sche Modell einen geringeren Grad von Symmetrie aufweist, als das Stickstoffatom in Wirklichkeit besitzt.

Für wahrscheinlicher halte ich eine andere Auffassung, welche sich der Wernerschen Theorie der Konstitution der Ammoniumsalze nähert und sich noch enger an die von van't Hoff in der letzten Auflage seiner »Lagerung der Atome im Raume«, S. 124, geäußerten Ansicht anschließt. Stellt man sich vor, daß die vier nicht ionisierbaren Radikale sich um den Stickstoff in der gleichen Weise gruppieren, wie wir es für den Kohlenstoff anzunehmen gezwungen sind, also sich in den Ecken eines Tetraeders befinden, dessen Mittelpunkt das Stickstoffatom einnimmt, so sind, wenn wir zunächst von der

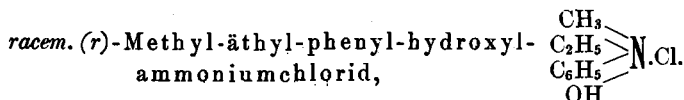
¹⁾ Betreffs der folgenden Erwägungen vergleiche man A. Werner, a. a. O. S. 308.

fünften ionisierbaren Valenz absehen, genau dieselben Isomeriefälle vorherzusehen, wie beim Kohlenstoff, d. h. also Auftreten von 2 optischen Antipoden bei Ungleichheit sämtlicher 4 Radikale. Nimmt man noch den Säurerest hinzu, so wird, gleichgültig, wie dieser Rest auch immer untergebracht wird, die Zahl der Isomeriefälle zum mindesten vervierfacht, wenn man ihm überhaupt eine feste Stellung zuweist. Die in sich wahrscheinlichste Annahme für die Anlagerung des Säurerestes ist die, daß er gegenüber einer der 4 nach den Tetraederecken gerichteten Valenzen gegen die Mitte einer der Tetraederflächen herantritt. Nun ist aber das fünfte Radikal, wie aus seiner elektrolytischen Dissoziierbarkeit hervorgeht, überaus beweglich; es wird demnach von den 4 in Betracht kommenden Punkten stets denjenigen aufsuchen, welcher der stabilen Gleichgewichtslage des Moleküls entspricht. Die 4 bei dieser Stellung des Säureradikals eigentlich zu erwartenden Stellungsisomeren sind demnach gewissermaßen tautomere Substanzen, von welchen bisher immer nur eine einzige isoliert worden ist. Diese Auffassung erklärt alle beim fünfwertigen Stickstoff aufgefundenen Isomeriefälle und verlangt auch keine weiteren. Auf das oben neu beschriebene Beispiel angewandt ergibt sich Folgendes: Die beiden optischen Antipoden des Methyl-äthyl-phenyl-hydroxyl-ammoniumhydroxyds erklären sich durch die Ungleichheit der 4 Radikale Methyl, Äthyl, Phenyl und Hydroxyl. Allerdings muß man dann annehmen, daß die beiden Hydroxylgruppen einander nicht gleichwertig sind, da sie durch zwei unter sich ungleiche Valenzen an den Stickstoff gebunden sind; die eine ist ionisierbar, die andere nicht, die eine steht gegenüber der Mitte einer Tetraederfläche, die andere in der Tetraederecke. Ähnliches würde für das Aminoxyd gelten: Von der darin enthaltenen Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbindung hat die eine Valenz einen anderen Wert als die andere. Diese Konsequenz obiger Annahme soll noch experimentell geprüft werden; eine gewisse Stütze dafür kann man in Folgendem sehen: Löst man das Hydroxylammoniumhydroxyd (bezw. Aminoxyd) in Salzsäure, so erhält man dasselbe Chlorid wieder, aus dem man vorher die Base dargestellt hat, wie sich aus dem genau gleichen Drehungsvermögen ergibt. Es wird also dieselbe Hydroxylgruppe wieder durch Chlor ersetzt, die vorher an die Stelle des Chlors getreten war. Wären beide Hydroxylgruppen unter sich vollkommen gleich, so sollte man die Bildung eines Gemenges zweier Chloride von natürlich anderem Drehungsvermögen erwarten.

Es sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Ionisierbarkeit an und für sich einem Radikal keineswegs Eigenschaften verleiht, die es der sonst üblichen räumlichen Betrachtungsweise entziehen.

Denn dann wäre es nicht möglich gewesen, die Salze des vierwertigen Schwefels, Selens und Zinns in zwei optische Antipoden zu spalten.

Experimentelles.



Reines Methyläthylanilin wird entsprechend der von E. Bamberger und F. Tschirner für Dimethyl- und Diäthylanilin gegebenen Vorschrift 3 Tage lang mit Hydroperoxydlösung bei 60—70° turbinirt. Dann wird die Flüssigkeit ausgeäthert, mit der halben berechneten Menge Pikrinsäure gefällt und das rohe Pikrat mit Salzsäure zerlegt. Das Chlorid krystallisiert beim Stehen über Phosphorpentoxyd und Kali im Vakuumexsiccator langsam aus. Die Ausbeute beträgt nur etwa 20% der Theorie; Herabsetzung der Oxydationstemperatur auf 40—50° gab keine besseren Resultate. Zur Analyse wurde das Rohprodukt zweimal aus Chloroform unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisiert. Das Chlorid scheidet sich aus diesem Lösungsmittel mit Krystallchloroform ab, welches im Vakuum ziemlich leicht abgegeben wird. Das zur Gewichtskonstanz getrocknete Material wurde analysiert:

0.1246 g Sbst.: 0.2624 g CO₂, 0.0859 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 0.1048 g Ag Cl.

C₉H₁₄ONCl. Ber. C 57.60, H 7.47, Cl 18.93.

Gef. » 57.44, » 7.66, » 18.88.

Schöne, wohl ausgebildete, farblose Krystalle von stark saurer Reaktion, sehr leicht löslich in Wasser und Alkoholen, schwerer in Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. Hygroskopisch. Krystallisiert aus Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt ist, in Nadeln, welche keine Lösungsmittel enthalten. Schmp. 122—124° unter Zersetzung und Dunkelfärbung. Beim Aufbewahren färbt es sich allmählich grün.

Das *r*-Pikrat wird aus Alkohol in schönen gelben Krystallen von fächerförmiger Struktur erhalten und schmilzt bei 147—148° unter Zersetzung nach vorhergehendem Sintern. Leicht löslich in heißem Alkohol, viel schwerer in kaltem, faßt unlöslich in Wasser.

0.1357 g Sbst.: 16.3 ccm N (16°, 776 mm).

C₉H₁₄ON.C₆H₅O₇N₃. Ber. N 14.74. Gef. N 14.31.

Aus dem *r*-Chlorid gewinnt man die freie Base durch Zusatz der berechneten Menge Barytwasser. Die wäßrige Lösung wird im Vakuum bei 40—50° eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol mehrfach extrahiert und mit etwa der doppelten Menge absolutem Äther versetzt. Nach dem wiederum im Vakuum vorgenommenen Ein-

dampfen hinterbleibt ein gelbliches Öl, welches über Phosphorpentoxyd und Kali in einigen Tagen erstarrt. Die Base ist ungemein hygroskopisch, sehr leicht löslich auch in Alkoholen, etwas schwerer in Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther und Gasolin. Aus sehr wenig Benzol krystallisiert sie in farblosen dicken Prismen, die an der Luft sehr schnell zerfließen. Die wäßrige Lösung der Base reagiert neutral. Bei längerem Aufbewahren in festem Zustand scheint die Base sich langsam unter Rückbildung von tertiärem Amin zu zersetzen.

Darstellung der *d*-Bromcamphersulfonate.

9.2 g *r*-Chlorid werden in wenig Wasser gelöst und in der Wärme mit einer heißen, wäßrigen Lösung von *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber solange versetzt, bis alles Chlor ausgefällt ist; da sich das Chlorsilber beim Schütteln gut zusammenballt, ist der Endpunkt leicht zu erkennen. Es waren 21.6 g Silbersalz¹⁾ erforderlich, also nahezu genau die theoretische Menge, da sich 21.4 g berechnen. Die vom Chlorsilber abfiltrierte schwach rosa gefärbte Flüssigkeit wird im Vakuum bei 45° eingedampft und der hinterbleibende, alsbald krystallisierende, schmutzigrötliche Rückstand in etwa 300 ccm kochendem Essigester gelöst. Beim Erkalten krystallisieren daraus 14 g langer Nadeln, die bei 154—155° schmelzen und demnach noch aus einem Gemenge bestehen. Durch noch zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigester steigt der Schmelzpunkt auf 167—168° (bei raschem Erhitzen); etwa

¹⁾ Da ich in der Literatur eine Analyse des *d*-bromcamphersulfonsauren Silbers nicht finden konnte, habe ich eine Silber- und eine Wasserbestimmung durchgeführt:

0.2021 g Sbst. verloren im Xylolbade in 2 Stdn. 0.0071 g an Gewicht. — 0.2112 g Sbst. verbrauchten 4.84 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanammoniumlösung.

$C_{10}H_{14}O_4BrSAg + H_2O$. Ber. H_2O 4.12, Ag 24.77.

Gef. » 3.52, » 24.75.

Auf wasserfreies Salz würden sich 25.84 % Ag berechnen. Im Toluolbade war die Gewichtsabnahme binnen anderthalb Stunden kaum merklich; im Xylolbade schmolz das Salz zu einer schwach rötlichen Masse zusammen.

0.3890 g des wasserhaltigen Salzes, in 20 ccm Wasser gelöst, zeigten im 2-dcm-Rohr eine Drehung von +2.43° für Natriumlicht. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +62.5^\circ$ und $[M]_D = +273^\circ$, in genauer Übereinstimmung mit den von Walden für andere Salze gefundenen Werte. — Das Silbersalz eignet sich sehr gut zur Reinigung der *d*-Bromcamphersulfonsäure; man kann es direkt aus dem umkrystallisierten Ammoniumsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat darstellen und damit die mühsame Reinigung über das Chlorid (Kipping, Pope, Journ. Chem. Soc. 67, 356) ersparen.

bei 160° färbt sich die Substanz dunkel und zersetzt sich wenig oberhalb des Schmelzpunktes lebhaft.

0.1161 g Sbst.: 3.4 ccm N (15°, 771 mm).

$C_9H_{14}ON.C_{10}H_{14}O_4BrS$. Ber. N 3.03. Gef. N 3.49.

Zu allen folgenden Polarisierungen wurde die abgewogene Menge Substanz zu genau 20 ccm in Wasser gelöst; die Bestimmung erfolgte im 2-dm-Rohr bei Zimmertemperatur mit Natriumlicht.

I. 0.4738 g Sbst.: $\alpha_D = +2.38^\circ$, $[\alpha]_D = +50^\circ$, $[M]_D = +232^\circ$.

II. 0.5165 g Sbst.: $\alpha_D = +2.46^\circ$, $[\alpha]_D = +50^\circ$, $[M]_D = +231^\circ$.

III. 0.462 g Sbst.: $\alpha_D = +2.35^\circ$, $[\alpha]_D = +51^\circ$, $[M]_D = +235^\circ$.

IV. 0.462 g Sbst.: $\alpha_D = +2.33^\circ$, $[\alpha]_D = +50^\circ$, $[M]_D = +233^\circ$.

Präparat I war dreimal, II viermal aus Essigester umkrystallisiert; III und IV stammten von einer anderen Darstellung, und zwar war III dreimal aus Essigester umkrystallisiert, während IV aus den Mutterlaugen von III durch fraktionierte Krystallisation gewonnen und aus Wasser umkrystallisiert war. Alle vier Präparate hatten denselben Zersetzungspunkt (167—168°); sie stellten reines *l*-Methyl-äthyl-phenyl-hydroxyl-ammonium-*d*-bromcamphersulfonat dar.

Durch sehr rasches Eindampfen der Mutterlauge obiger 14 g wurden noch 7.3 g Krystalle erhalten, also zusammen fast 95% der Theorie.

Die aus den Mutterlaugen des reinen *l*-Salzes gewonnenen Krystallisationen werden in einer flachen Glasschale in sehr wenig Wasser gelöst. Bei langsamem Verdunsten des Wassers scheiden sich allmählich große dicke Krystalle und feine Nadeln ab, welche sich durch Auslesen leicht trennen lassen; die derben Krystalle haften stets sehr fest an der Glaswand. Durch wiederholtes Umlösen gelingt eine weitgehende Trennung beider Krystallarten. Es wurden im ganzen 8.5 g Nadeln (*l*-Salz) und 6 g derber Prismen (*d*-Salz) in reinem Zustande gewonnen, doch wird sich bei Anwendung von mehr Material die Trennung sicherlich viel weiter treiben lassen.

Die polarimetrische Untersuchung der leichter löslichen großen Krystalle ergab:

I. 0.462 g Sbst.: $\alpha_D = +3.11^\circ$, $[\alpha]_D = +67^\circ$, $[M]_D = +311^\circ$.

II. 0.419 g Sbst.: $\alpha_D = +2.86^\circ$, $[\alpha]_D = +68^\circ$, $[M]_D = +315^\circ$.

Beide Präparate stammten aus verschiedenen Darstellungen; die zu der zweiten Polarisation verwandte Substanz war ein Teil eines großen, prächtig ausgebildeten flächenreichen Krystalls, der 0.6 g wog und sich ganz allein aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung abgeschieden hatte.

Das reine *d*-Methyl-äthyl-phenyl-hydroxyl-ammonium-*d*-bromcamphersulfonat schmilzt unter Zersetzung bei 151—153° und ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das *l*-Salz.

d-Methyl-äthyl-phenyl-hydroxyl-ammoniumchlorid. 5.5 g *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Base werden in 50 ccm warmem Wasser gelöst und langsam mit einer heißen Lösung von 3 g Pikrinsäure in etwa 150 ccm Wasser versetzt. Gibt man zunächst nur sehr wenig Pikrinsäure zu, so entsteht eine gelbe Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet und einem krystallinischen Niederschlag Platz macht; bei weiterem Zusatz von Pikrinsäure fällt sogleich krystallinisches *d*-Pikrat (4.5 g) aus. Aus 50 ccm kochendem Alkohol werden beim Erkalten 4.2 g prächtiger, gelber, fächerartiger Krystalle gewonnen, welche genau wie das inaktive Pikrat bei 147—148° unter Zersetzung schmelzen.

Das gesamte so erhaltene Pikrat wird im kleinen Scheidetrichter mit etwa 6 ccm halbkonzentrierter Salzsäure und mit Äther geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Pikrinsäure wird durch wiederholtes Ausäthern vollkommen entfernt und die abgetrennte wäßrige Lösung des Chlorids im Vakuum bei 40—50° eingedampft. Der hinterbleibende fast farblose Syrup krystallisiert langsam beim Stehen über Phosphorpentoxyd und Kali im Vakuumexsiccator. Wenn nach 1—2 Tagen der größere Teil erstarrt ist, nimmt man mit 0.8 ccm Amylalkohol auf und versetzt tropfenweise mit so viel absolutem Äther, daß eben noch keine Trennung in zwei Schichten eintritt. Das Chlorid krystallisiert bei mehrstündigem Stehen in der Kälte in farblosen, wohl ausgebildeten Prismen aus. Die Mutterlauge wird rasch abgessen, die hinterbleibenden Krystalle werden mit einem Gemenge von Amylalkohol und Äther mit allmählich zunehmendem Gehalt an letzterem dekantiert, schließlich mit absolutem Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd im verschließbaren Gefäß bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute ohne Verarbeitung der Mutterlaugen etwa 1 g.

0.1393 g verbrauchten 2.10 ccm Barytwasser (1 ccm = 0.704 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure; Indicator Phenolphthalein).

$C_9H_{14}ONCl$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.81.

Außerordentlich hygroskopisch und sehr leicht löslich in Alkoholen, unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 90 und 95°.

0.2787 g Sbst.: $\alpha_D = +0.47^\circ$, $[\alpha]_D = +17^\circ$, $[M]_D = +32^\circ$.

Das

l-Chlorid

wurde genau in derselben Weise aus dem *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Base dargestellt. Pikrat und Chlorid haben, abgesehen vom Drehungsvermögen, genau die gleichen Eigenschaften, wie sie oben für die *d*-Komponente beschrieben sind.

0.2120 g Sbst. entsprachen 3.20 ccm Barytwasser der angegebenen Konzentration.

$C_9H_{14}ONCl$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.82.

I. 0.275 g Sbst.: $\alpha_D = -0.60^\circ$, $[\alpha]_D = -22^\circ$, $[M]_D = -41^\circ$.

II. 0.2827 g Sbst.: $\alpha_D = -0.62^\circ$, $[\alpha]_D = -22^\circ$, $[M]_D = -41^\circ$.

I und II waren Präparate verschiedener Darstellung.

Die aktiven Chloride lassen sich in die

aktiven Basen

auf dem gleichen Wege umwandeln, der oben für die inaktive Base beschrieben ist. Da sie bisher nicht krystallisierten, wurde nur ihr Drehungsvermögen in wäßriger Lösung bestimmt:

0.1393 g *d*-Chlorid wurde in wenig Wasser gelöst, mit genau der theoretischen Menge Barytwasser versetzt, so daß die Reaktion eben noch nicht alkalisch war, und auf 20 ccm aufgefüllt. Es ergab sich: $\alpha_D = +0.15^\circ$, $[M]_D = +20^\circ$; nach 3 Tagen $\alpha_D = +0.14^\circ$.

In entsprechender Weise wurde bei Verwendung von *l*-Chlorid als Drehungsvermögen der freien *l*-Base gefunden:

I. 0.207 g Sbst.: $\alpha_D = -0.28^\circ$, $[M]_D = -25^\circ$.

II. 0.212 g Sbst.: $\alpha_D = -0.27^\circ$, $[M]_D = -24^\circ$, nach 3 Tagen: $\alpha_D = -0.24^\circ$.

619. A. Lottermoser: Über das Ausfrieren von Hydrosolen.

(Eingegangen am 10. November 1908.)

Unter dem gleichen Titel ist im eben erschienenen Hefte der Berichte eine kurze Abhandlung von Bobertag, Feist und Fischer¹⁾ enthalten, welche qualitative Versuche namentlich an organischen Kolloiden beschreibt. Da aber, wenn auch ganz kurz, verschiedene anorganische Hydrosole mit in den Bereich der Untersuchungen gezogen worden sind, so möchte ich hierzu einige Bemerkungen machen. In meiner ersten Abhandlung über den Hydrosol- und Gelbildungsvorgang, die den Herren Verfassern entgangen sein mag, habe ich meine bisherigen Versuche über diesen Gegenstand beschrieben²⁾, insbesondere auch darauf hingewiesen, daß ich messend die Erscheinung zu verfolgen suchte, und habe, da ich die Angabe von Zahlen noch für verfrüht hielt, weitere Veröffentlichungen in Aussicht gestellt. Indessen konnte ich schon damals klar erkennen, daß Hydrosole mit bedeutendem Elektrolytgehalt, also z. B. Kieselsäure und Ferrioxyd

¹⁾ Diese Berichte 41, 3675 [1908].

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. 60, 462.