

Das aus dem Goldsalz mit Schwefelstoff gewonnene Chlorid kristallisiert in schönen Nadeln, die sich in Alkohol im Gegensatz zum Carnitinchlorid nicht leicht lösen. Durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol konnte ich dasselbe quantitativ in seinen Äthylester überführen, den ich als Platinat analysierte.

0.1032 g Sbst.: 0.0256 g Pt.

$(C_9H_{20}NO_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.8. Gef. Pt 24.8.

Das Platinat des Äthylesters beginnt bei 200° zu sintern und schmilzt unter Aufschäumen bei 210—212°. Das Goldsalz der β -Oxy- γ -trimethylamino-buttersäure sowohl wie das Platinat des Äthylesters zeigen auch im Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt so erhebliche Abweichungen von den analogen Verbindungen des *d,l*-Carnitins, daß auch deswegen an eine Identität beider Substanzen nicht zu denken ist.

435. E. Wedekind und O. Wedekind:

Ein Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen.

[41. Mitteilung ¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die bisher hervorgetretene Analogie der Isomerieverhältnisse des asymmetrischen Stickstoffes mit denjenigen des asymmetrischen Kohlenstoffes läßt voraussehen, daß bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Stickstoffatomen in einer Molekel zwei inaktive Stereoisomere auftreten. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage kommen nur solche zweisäurige Ammoniumbasen in Betracht, in welchen die beiden Stickstoffatome durch Kohlenstoffatome — in der Regel durch Methylengruppen — getrennt sind, da diquartäre Ammoniumbasen vom Typus $(R)_4(OH).N.N(OH)(R)_4$ nicht bekannt sind ²⁾. Die Additionsfähigkeit der ditertiären Basen hängt nun aber, wie früher gezeigt ³⁾ wurde, in ausgesprochener Weise von der Länge der mittelständigen Kette ab; selbst bei Anwesenheit von zwei Methylengruppen kann man nicht immer die gewünschten diquartären Salze erhalten, an deren Stelle häufig Amin-Ammoniumsalze auftreten. Da solche Neben-

¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. diese Berichte **43**, 1303 ff. [1910] und *Ztschr. f. physikal. Chem.* **73**, 118 ff. [1910].

²⁾ Vergl. diese Berichte **42**, 300 [1909] und E. Wedekind, *Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes*, 2. Aufl., S. 12 [1907].

³⁾ E. Wedekind und W. Mayer, diese Berichte **42**, 303 [1909].

produkte beim Suchen nach Isomeren tunlichst zu vermeiden sind, haben wir uns den ditertiären Basen der Trimethylenreihe zugewandt, welche auch die erwartete genügende Additionsfähigkeit zeigten.

Wir stellten zunächst das Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthylmethylammoniumjodid], $(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)(J)N.(CH_2)_3.N.(J)(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)$, auf zwei Wegen her, und zwar einerseits durch Einwirkung von zwei Molen Methyljodid auf Trimethylen-*bis*-äthylanilin und andererseits durch Addition von Diäthylsulfat an Trimethylen-*bis*-methylanilin und Umsetzung des zunächst entstandenen äthylschwefelsauren Salzes mit Jodkalium. Das auf dem ersten Wege entstandene Salz zerfällt beim Umkrystallisieren in einen relativ schwer löslichen und hoch schmelzenden Anteil und in ein Gemenge, das im wesentlichen aus einem isomeren, niedriger schmelzenden Jodid und einem Monojodmethylat (Amin-Ammoniumsalz) besteht; durch geeignete Mittel läßt sich ersteres daraus in reinem Zustande gewinnen. Die beiden gleich zusammengesetzten Salze, welche eine Differenz der Zersetzungspunkte von 44° aufweisen, bilden sich auch auf dem zweiten Wege, das niedriger schmelzende Jodid allerdings in sehr geringer Menge. Die Bildung der zwei Salze auf beiden Wegen ist deshalb wichtig, weil dadurch die Möglichkeit ausgeschlossen wird, daß eins der Salze durch teilweise Verdrängung von »Äthyl« durch »Methyl« zustande gekommen ist, ein Vorgang, der bei der Einwirkung von Halogenmethyl auf gewisse Amine und Ammoniumsalze bekanntlich nicht selten beobachtet worden ist ¹⁾. Zum Vergleich wurde außerdem das Trimethylen-*bis*-[dimethyl-phenylammoniumjodid],



das bei dieser Verdrängungsreaktion hätte entstehen können, synthetisch aus Trimethylen-*bis*-methylanilin und Jodmethyl hergestellt ²⁾; es erwies sich als verschieden von den beiden anderen Salzen. Die Isomerie derselben erhält sich in den Derivaten: besonders charakteristisch sind die beiden Chloroplatinate, welche sich zwar ungefähr bei derselben Temperatur zersetzen und demselben Krystallsystem angehören, aber trotzdem verschieden sind, auch die Chloraurate und Pikrate sind verschieden. Die *d*-Camphersulfonate sind sich so ähnlich in bezug auf Krystallhabitus, Zersetzungspunkte und optisches Drehungsvermögen, daß man zunächst an Identität glauben könnte; die tatsächlich bestehende Verschie-

¹⁾ Vergl. a. a. O. **39**, 481 [1906] und H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. **87**, 1721 [1906], sowie Jones und Hill, a. a. O. **91**, 2083 [1907].

²⁾ Der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der beiden Salze — Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthylmethylammoniumjodid] C 44.53, H 5.65, J 44.88 und Trimethylen-*bis*-[dimethyl-phenylammoniumjodid] C 42.40, H 5.2, J 47.21 — ist so groß, daß Verunreinigungen durch das letztere Salz bei den zahlreichen Analysen zum Ausdruck gekommen wären.

denheit ergab sich indessen durch Überführung in die beiden verschiedenen Chloroplatinate. Die *d*-Bromcamphersulfonate sind verschieden.

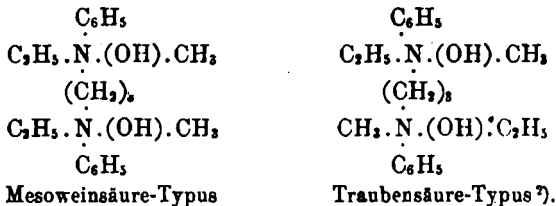
Die wichtigsten Eigenschaften der beiden isomeren Reihen von Salzen sind in nachstehender Tabelle vereinigt; in derselben sind die Abkömmlinge des hoch schmelzenden Jodides vorläufig mit »Meso«, diejenigen des tief schmelzenden mit »Para« bezeichnet.

Trimethylen-*bis*-[methyl-äthyl-phenyl-ammoniumbasen] ¹⁾.

Salze	Meso	Para
Jodide	Zersetzungspunkt 222°; durchsichtige Prismen	Zersetzungsp. 177°; trübe prismatische Agglomerate
Chloroplatinate	Zersetzungspunkt gegen 222°; monokline Tafeln	Zersetzungspunkt gegen 222°; monokline Prismen
Chloroaurate	Zersetzungspunkt gegen 215°	Zersetzungspunkt gegen 205–206°
Pikrate	Schmp. 129°; undeutliche Kryställchen	Schmp. 165°; durchsichtige Prismen
<i>d</i> -Camphersulfonate	Schmp. 118–120°; kleine prismatische Nadeln	Schmp. 116–118°; kleine prismatische Nadeln
<i>d</i> -Bromcamphersulfonate	Schmp. 163°; krystallinisch	amorph

Alle Bemühungen, die verschiedenen Salzpaare in einander überzuführen, waren bisher vergeblich, wenn auch zuweilen Andeutungen für eine teilweise eingetretene Umlagerung zu konstatieren waren; über ein eigenartiges Verhalten des Chloroplatinates der Para-Reihe beim Kochen mit Salzsäure wird im experimentellen Teil berichtet.

Eine der beiden isomeren Basen sollte im Sinne der Le Bel-van 't Hoff'schen Lehre dem Traubensäure-Typus entsprechen, also spaltbar sein, die andere dem Typus der Mesoweinsäure analog sein, eine Vorstellung, die man durch folgende Projektionsform ausdrücken kann:



¹⁾ Die Salze schmelzen durchweg unter Zersetzung, und die Zersetzungspunkte schwanken daher mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

²⁾ Die inaktiven Salze sind natürlich als racemische Gemenge der beiden Spiegelbilder zu verstehen.

Um diese Forderung zu prüfen, haben wir die schon erwähnten Bis-*d*-camphersulfonate und Bis-*d*-bromcamphersulfonate der fraktionierten Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln unter wechselnden Bedingungen unterworfen; es gelang indessen bisher nicht, eine der beiden Basen zu aktivieren. Daher muß auch die Frage, welches Salz dem Traubensäure- bzw. Mesoweinsäure-Typus entspricht, vorläufig unerledigt bleiben, zumal auch auf Grund der Schmelzpunkte keine Entscheidung getroffen werden kann, denn unter den entsprechenden *asymm.* Kohlenstoffverbindungen, deren Natur durch Spaltungsversuche feststeht, gibt es Mesoverbindungen, die höher, und auch solche, die niedriger schmelzen als die racemischen Formen; die in der Tabelle gewählten Bezeichnungen geben also einstweilen über die Konfigurationen der Isomeren keine Auskunft. Um nichts unversucht zu lassen, hat Hr. Dr. Wold. Mayer in Hinblick auf die positiven Ergebnisse, die H. O. Jones¹⁾ bzw. Everatt und Jones²⁾ bei Spaltungsversuchen von schwer aktivierbaren Ammoniumbasen mit den Bitartraten erzielten, Aktivierungsversuche unter Zuhilfenahme von saurem *d*-weinsäurem Kalium, von *d*-Weinsäure und von saurem *d*-weinsäurem Silber angestellt, aber auch ohne Erfolg³⁾.

Damit ist aber das hier diskutierte Problem aus der Stereochemie des Stickstoffes gegenüber den analogen Fällen aus der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffes nicht im Rückstande, denn die Spaltung der stereoisomeren Dialkyl-bernsteinsäuren, -glutarsäuren, -adipinsäuren — mit diesen und nicht mit den Weinsäuren sind die Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumbasen] zu vergleichen — ist ebenfalls bisher nicht gelungen.

Leider ist der hier auseinandergesetzte Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen einstweilen vereinzelt geblieben; alle Bemühungen, bei analog zusammengesetzten diquartären Ammoniumsalzen ebenfalls Isomere zu fassen, sind bisher vergeblich gewesen; namentlich hat in dieser Hinsicht ein Salz von höherem Molekulargewicht, das Trimethylen-*bis*-[phenyl-methylbenzyl-ammoniumbromid]⁴⁾ (aus Trimethylen-*bis*-methylanilin und

¹⁾ Proc. Cambr. Philos. Soc. 14, 376.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 93, 1790 [1908].

³⁾ Nach den Erfahrungen in der Reihe der einsäurigen Basen lassen sich diejenigen Systeme am leichtesten aktivieren, welche eine Benzyl- oder Allylgruppe enthalten; eine zweisäurige Base ist bisher überhaupt nicht in optisch-aktiver Form erhalten worden.

⁴⁾ Über dieses diquartäre Salz soll später in Zusammenhang mit anderen Beobachtungen berichtet werden.

2 Mol. Benzylbromid), versagt. Die Halogensalze mit größeren Gruppen- gewichten sind allerdings wesentlich zersetzlicher, und es sollen daher die weiteren Versuche nicht mehr mit den Halogeniden, sondern mit den Salzen anderer Anionen ausgeführt werden, welche, wie die Perchlorate, Campfersulfonate usw., z. T. beständiger sind.

Die Arbeit ist inzwischen auf Verbindungen mit zwei unter sich verschiedenen Stickstoffatomen, ausgedehnt worden.

Experimentelles.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodide].

Trimethylen-*bis*-äthylanilin¹⁾ kann entweder durch Einwirkung von Methylsulfat und Umsetzung des methylschwefelsauren Salzes mit Jodkalium oder direkt durch Behandlung mit überschüssigem Jodmethyl in das diquartäre Ammoniumjodid übergeführt werden. Die Umsetzung mit Methylsulfat (11 g auf 10 g Ditertiärbase) wurde durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, worauf das überschüssige Methylsulfat durch Kochen mit Wasser zerstört und nach dem Abkühlen mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt wurde, wobei eine reichliche Fällung eintrat. Die zweite Darstellungsweise ergab durchweg größere Mengen des niedrig schmelzenden Jodides und wurde daher fast ausschließlich benutzt.

24 g Ditertiärbase wurden mit 40 g Jodmethyl versetzt; nach 12-stündigem Stehen war die Mischung erstarrt, die dann noch einige Stunden vorsichtig erwärmt wurde. Das so oder auf dem Umwege über das methylschwefelsaure Salz gewonnene Rohprodukt wird aus möglichst wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert: der von selbst ausfallende Anteil schmilzt unter Zersetzung gegen 200°, während das aus den alkoholischen Mutterlaugen mit Äther zur Abscheidung kommende Salz den Zersetzungspunkt 153° zeigt. Der schwer lösliche Anteil wurde wiederholt mit warmem Aceton extrahiert und darauf solange aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bis der konstante Zersetzungspunkt 222° erreicht war (Jodid vom Zersetzungspunkt 222° oder Mesosalz).

Der leichter lösliche Anteil (Zersetzungspunkt 153°) ist noch nicht einheitlich; ein Präparat von konstantem Zersetzungspunkt konnte

¹⁾ Diese ditertiäre Base ist inzwischen von E. Fröhlich (vergl. diese Berichte 40, 764 [1907]) als *N,N'*-Diäthyl-trimethylen-dianilin beschrieben worden. Wir erhitzen zur Darstellung 1 Mol. Trimethylenbromid mit 4 Mol. Äthylanilin ca. 20 Stdn. auf 100°; die Ausbeute betrug 65—70 g auf 70 g Trimethylenbromid. Den Siedepunkt des Trimethylen-*bis*-äthylanilins fanden wir zu 240—242° bei 20 mm Druck.

indessen dadurch gewonnen werden, daß die vereinigten Fraktionen des leichter löslichen Salzes mit einer hoch konzentrierten, eiskalten Sodalösung zu einem dicken Brei verrieben wurden; nach dem Absaugen und Trocknen im Exsiccator wurde aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert: es ergaben sich zwei Fraktionen, von denen die eine farblose und krystallinische den konstanten Zersetzungspunkt 177° zeigte, (»Jodid vom Zersetzungspunkt 177° « oder Parasalz), während die andere sich durch ihren unscharfen Schmelzpunkt (gegen 120°) als ein Gemenge erwies ¹⁾.

Die analytische Zusammensetzung der beiden Salze war dieselbe.

»Jodid vom Zersetzungspunkt 222° « (Mesosalz).

0.1560 g Sbst.: 0.2547 g CO_2 , 0.0819 g H_2O . — 0.1258 g Sbst.: 0.1531 g AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{J}_2$. Ber. C 44.53, H 5.65, J 44.88.

Gef. » 44.50, » 5.87, » 44.40.

Kryoskopische Molegewichtsbestimmung in Phenol.

0.1924 g Sbst. in 24.7 g Phenol: 0.1° Depression. — 0.4652 g Sbst. in 24.7 g Phenol: 0.27° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 566. Gef. 584, 523.

»Jodid vom Zersetzungspunkt 177° « (Parasalz).

0.1185 g Sbst.: 0.1931 g CO_2 , 0.0621 g H_2O . — 0.1612 g Sbst.: 0.2623 g CO_2 , 0.0863 g H_2O . — 0.1360 g Sbst.: 0.1125 g AgJ (nach Carius). — 0.1274 g Sbst.: 0.0566 g J (nach Dennstedt). — 0.1281 g Sbst.: 0.1051 g AgJ (durch Fällung).

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{J}_2$. Ber. C 44.53, H 5.65, J 44.88.

Gef. » 44.46, 44.38, » 5.86, 5.99, » 44.69, 44.43, 44.33.

Kryoskopische Molegewichtsbestimmung in Phenol.

0.3410 g Sbst. in 25.7 g Phenol: 0.18° Depression. — 0.5380 g Sbst. in 25.7 g Phenol: 0.33° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 566. Gef. 553, 554.

Beide Jodide sind zwar krystallisiert; indessen konnten nur von dem Salz Zersetzungspunkt 222° meßbare Krystalle erhalten werden. Hr. Dr. A. Fock-Charlottenburg hatte die Freundlichkeit, dieselben zu untersuchen und uns über seinen Befund Folgendes mitzuteilen.

¹⁾ Dasselbe besteht der Hauptsache nach aus dem Amin-ammoniumsalz (Monojodmethylat), $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{J}$, entstanden aus dem Hydrojodid bei der Behandlung mit Soda.

0.2861 g Sbst.: 0.1765 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 29.94. Gef. J 32.87.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodid]
vom Zersetzungspunkt 222° (*Meso*).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$ und $r\{\bar{1}10\}$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis $1\frac{1}{2}$ mm lang und $\frac{1}{5}$ mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht $b\{010\}$ regelmäßig vor. Die Endflächen konnten bei der geringen Größe und Unvollkommenheit der Krystalle nicht gemessen werden.

Beobachtet: $m : m = (110) : (\bar{1}10) = 70^\circ 28'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene $b\{110\}$ 7° gegen die Vertikalachse im spitzen Winkel geneigt.

Die Ausbeute an den beiden isomeren Salzen ist naturgemäß infolge des vielen Umkrystallisierens unbefriedigend; das Jodid vom Zersetzungspunkt 222° entsteht in überwiegender Menge. Das Salz vom Zersetzungspunkt 177° konnten wir bei den ersten Versuchen immer nur in kleinen Quantitäten isolieren; wenn man aber mit besonderer Vorsicht verfährt — besonders bei der Behandlung mit kalter Sodalösung —, so gelingt es, aus 28 g Ditertiärbase 4 g des niedrig schmelzenden Salzes zu gewinnen und außerdem 14—15 g des hoch schmelzenden Jodides. Wesentlich ungünstiger gestaltet sich die Ausbeute an Salz vom Zersetzungspunkt 177° bei der Darstellung auf dem zweiten Wege durch

Einwirkung von Diäthylsulfat auf Trimethylen-*bis*-
methylanilin.

1 Mol. Trimethylen-*bis*-methylanilin¹⁾ wird mit $2\frac{1}{2}$ Mol. frisch destilliertem Diäthylsulfat 3—4 Stdn. auf 80—90° erwärmt, worauf der Überschuss des letzteren durch längeres Kochen mit Wasser zerstört wird; die Jodide werden dann in der Kälte mit überschüssiger Jodkaliumlösung ausgefällt. Die Trennung erfolgt in der oben angegebenen Weise²⁾; das niedrig schmelzende Jodid entsteht in sehr geringer Menge (aus 13 g Ditertiärbase wurde in einem Fall gerade eine zur Analyse hinreichende Quantität gewonnen). Im übrigen wurden beide Salze durch Zersetzungspunkt und Krystallhabitus mit den auf dem ersten Wege gewonnenen Jodiden identifiziert.

¹⁾ Vergl. E. Fröhlich, diese Berichte 40, 764 [1906]; wir fanden den Siedepunkt des Trimethylen-*bis*-methylanilins zu 228—229° bei 15 mm Druck und den Schmelzpunkt zu 50°.

²⁾ Die mittlere Fraktion ergab beim Umkrystallisieren ein Salz vom Zersetzungspunkt 150°, das sich aber nicht weiter reinigen ließ; der Analyse nach (Jodgehalt 31.8%) besteht es der Hauptsache nach aus dem Monojod-äthylat des Trimethylen-*bis*-methylanilins.

Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

0.1367 g Sbst.: 0.1141 g AgJ.

$C_{21}H_{32}N_2J_2$. Ber. J 44.88. Gef. J 45.08.

Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

0.1503 g Sbst.: 0.1255 g AgJ.

Ber. J 44.88. Gef. J 45.12.

Umlagerungsversuche wurden mit dem niedrig schmelzenden Jodid in verschiedenen Solvenzien vorgenommen; bei mehrstündigem Kochen einer amylnalkoholischen Lösung trat fast völlige Zersetzung ein. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure war — abgesehen von einer partiellen Zerlegung — keine Veränderung zu bemerken. Dagegen wurde nach mehrtägigem Kochen einer alkoholischen Lösung ein Salz zurückgewonnen, das nach dem Umkrystallisieren gegen 191° unter Zersetzung schmolz; es gelang indessen bisher nicht, bis zum Zersetzungspunkt 222° zu gelangen.

Chloroplatinate des Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methylammoniums].

Die Isomerie erhält sich in den Chloroplatinaten; sie wurden in der üblichen Weise aus den freien Ammoniumbasen (aus den Jodiden mittels Silberoxyd) mit Salzsäure und überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure dargestellt. Die erhaltenen amorphen Niederschläge wurden aus siedender 20-prozentiger Salzsäure umkrystallisiert.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (Meso).

0.3229 g Sbst.: 0.0882 g Pt.

$C_{21}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.31.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (Para).

0.1733 g Sbst.: 0.0470 g Pt. — 0.1428 g Sbst.: 0.0386 g Pt.

$C_{21}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.12, 27.03.

Beide Chloroplatinate zersetzen sich annähernd bei derselben Temperatur (222°), nachdem schon gegen 216° Schwarzfärbung eingetreten ist. Daß die Salze trotzdem verschieden sind, geht schon aus dem verschiedenen Habitus der Krystalle hervor (einerseits dunkelgelbe Tafeln von rhomboedrischem Habitus, andererseits hellgelbe zugespitzte Prismen). Die Chloroplatinate gehören zwar beide dem monoklinen Krystallsystem an, sind aber trotzdem verschieden. Hr. Dr. A. Fock stellte uns folgende Daten aus seiner krystallographischen Untersuchung zur Verfügung:

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $o = \{\bar{1}11\}$ und $m = \{110\}$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach $c \{001\}$ und bis 1 mm lang bzw. breit und 0.2 mm dick. Von den angegebenen Formen wurde $m \{110\}$ nur mit einer Fläche an einem einzigen Individuum in unvollkommener Ausbildung beobachtet und dementsprechend — bei der Unsicherheit des Messungsergebnisses — von einer Berechnung des Achsenverhältnisses abgesehen.

Beobachtet:

$$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}11) = 70^\circ 25'$$

$$o : c = (\bar{1}11) : (001) = 49^\circ 14'$$

$$m : c = (110) : (001) = 77\frac{1}{2}, \text{ ca.}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Achsen = Symmetrieebene. Durch $c \{001\}$ tritt eine Achse aus, und zwar scheinbar ca. 10° gegen die Normale geneigt im stumpfen Winkel β .

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: $b = \{010\}$, $m = \{110\}$.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 1½ mm lang und 0.2 mm dick. Von den beiden Formen der Prismenzone herrscht teils $b \{010\}$, teils eine Fläche von $m \{110\}$ vor; meßbare Endflächen konnten nicht aufgefunden werden. So weit bei der trüben und unvollkommenen Beschaffenheit eine optische Untersuchung möglich, scheinen die Individuen regelmäßig Zwillinge darzustellen.

$$\text{Beobachtet: } m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 81^\circ 54'.$$

Spaltbarkeit wahrscheinlich nach $b \{010\}$. Durch die Flächen des Prismas tritt eine Achse scheinbar ca. 30—40° gegen die Normale geneigt aus. Nähere Bestimmung der Neigung und Auslöschungsrichtung bei der Unsicherheit der Auflagerung nicht zu erreichen.

Durch tagelanges Kochen der salzsauren Lösung des Chloroplatinats aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° erhält man beim Auskrystallisieren ein Gemenge, in welchem sich tafelförmige Krystalle befinden, die den Krystallen des anderen Chloroplatinats zum Verwechseln ähnlich sind; bei der Untersuchung im polarisierten Licht tritt indessen die Verschiedenheit hervor: erstlich liegen die Auslöschungsrichtungen nicht diagonal, und zweitens zeigt die optische Achse, welche durch die Auflagerungsfläche austritt, eine weit stärkere Neigung gegen die Normale (30—40°), als bei dem ursprünglichen Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (Neigungswinkel ca. 10°). Anscheinend liegt hier eine neue Form vor, da die Krystalle auch nicht mit dem Chloroplatinat aus dem Para-Salz identisch sind.

Chloroaurate der beiden isomeren Ammoniumbasen wurden in ähnlicher Weise dargestellt, wie die Chloroplatinate; sie krystallisieren weniger gut. Die Isomerie bleibt auch hier erhalten.

Chloroaurat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Gelbe Kryställchen, die sich gegen 215° zersetzen.

0.2662 g Sbst.: 0.1063 g Au.

$C_{21}H_{32}N_2Au_2Cl_6$. Ber. Au 39.83. Gef. Au 39.93.

Chloroaurat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

Gelbes Krystallpulver vom Zersetzungspunkt 205—206°.

0.2772 g Sbst.: 0.1112 g Au.

$C_{21}H_{32}N_2Au_2Cl_6$. Ber. Au 39.83. Gef. Au 40.12.

Die Pikrate wurden durch Neutralisieren der freien Ammoniumbasen mit wäßriger Pikrinsäurelösung dargestellt; hierbei entstehen zunächst schmierige Niederschläge, die dann beim Stehen unter Eiskühlung fest und krystallinisch werden. Beide Pikrate sind durch relative Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet. Das Salz aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° besteht aus undeutlichen Krystallen, welche gegen 129° schmelzen, während das Pikrat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° längliche durchsichtige Prismen bildet, die gegen 165° schmelzen. Die krystallographische Verschiedenheit ließ sich bei der Unvollkommenheit des Materials nicht mit Sicherheit feststellen.

Chloride und Nitrate zeigen keine Krystallisationsfähigkeit.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-camphersulfonat],

aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Ein Gemenge von 32 g Jodid und 38 g *d*-camphersulfosaurem Silber wurde mit Alkohol übergossen, gut durchgeschüttelt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltrieren vom Jodsilber wurden durch vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels 42 g eines festen Salzes erhalten. Es wurde aus warmem Aceton-Essigester wiederholt umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknet.

0.105 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0765 g H₂O — 0.1642 g Sbst.: 0.0945 g BaSO₄. — 0.2722 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{41}H_{63}O_3N_2S_2$. Ber. C 63.57, H 8.01, S 8.27, N 3.78.

Gef. » 63.43, » 8.15, » 7.90, » 4.00.

Das *Bis*-Camphersulfonat schmilzt unscharf zwischen 118—120°.

Das Salz wurde aus verschiedenen Solvenzien der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die Drehwerte der ersten Fraktionen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Substanz in g	ccm H ₂ O; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.1422	20; 2 dm	+ 0.19°	+ 13.36°	+ 103.4°	Essigester und wenig Aceton
2	0.5601	20; 2 »	+ 0.69°	+ 12.32°	+ 95.33°	
3	0.3302	20; 2 »	+ 0.52°	+ 12.7°	+ 98.5°	
4	0.2804	20; 2 dm	+ 0.37°	+ 13.2°	+ 102.1°	Aceton
5	0.1917	20; 2 »	+ 0.25°	+ 13.18°	+ 101.9°	

Eine Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten war nicht eingetreten, wie aus den Molekular Drehungen zu ersehen ist, welche sich in der Nähe des theoretischen Wertes für zwei *d*-Camphersulfosäure-Ionen ($[M]_D = +103.4^\circ$) bewegen.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-camphersulfonat],

aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (\rightarrow Para).

Darstellung, wie oben durch Umsetzung von 8.4 g niedrig schmelzendem Jodid mit 10.1 g *d*-Silbercamphersulfonat in warmer methylalkoholischer Lösung. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator hinterbleibende Salz ist zunächst sirupös, wird aber nach einiger Zeit fest und krystallinisch; es wurde aus Essigester-Aceton wiederholt umkrystallisiert.

0.1518 g Sbst.: 0.3545 g CO_2 , 0.1131 g H_2O . — 0.2765 g Sbst.: 0.1635 g BaSO_4 .

$\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{O}_9\text{N}_7\text{S}_7$. Ber. C 63.57, H 8.01, S 8.27.

Gef. \rightarrow 63.69, \rightarrow 8.31, \bullet 8.05.

Der Schmelzpunkt dieses *Bis*-Camphersulfonats liegt bei 116 – 118° , fällt also ungefähr mit demjenigen des isomeren Salzes (aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222°) zusammen. Auch sonst ist die Ähnlichkeit der beiden Salze in Bezug auf Krystallhabitus¹⁾, Löslichkeit usw. so auffallend, daß man an Identität glauben könnte. Die tatsächliche Verschiedenheit zeigt sich jedoch in dem Verhalten der mit Salzsäure versetzten Lösungen gegen Platinchlorid; hierbei fallen die beiden verschiedenen oben beschriebenen Chloroplatinate aus, die mit den früheren Präparaten — auch krystallographisch — identifiziert werden konnten.

Die fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Solvenzien und Lösungsmittelgemischen lieferte auch hier keine Fraktionen, deren Molekular Drehungen eine eingetretene Spaltung in die aktiven Komponenten anzeigten, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Nr.	Substanz in g	ccm H_2O ; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.1486	10; 1 dm	+ 0.20°	+ 13.46°	+ 104.2°	} Essigester und Aceton
2	0.3223	10; 1 "	+ 0.42°	+ 13°	+ 101°	
8	0.3357	20; 2 "	+ 0.43°	+ 12.8°	+ 99.14°	
4	0.1335	20; 2 dm	+ 0.18°	+ 13.48°	+ 104.4°	} Aceton
5	0.1544	20; 2 "	+ 0.21°	+ 13.6°	+ 105.3°	
6	0.1544	20; 2 dm	+ 0.20°	+ 13.0°	+ 101.0°	} Chloroform und Äther

¹⁾ Die Ausbildung der Kryställchen ist so schlecht, daß eine krystallographische Untersuchung nicht möglich war.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-brom-
camphersulfonat],

aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (*Meso*).

Umsetzung, wie bei den Camphersulfonaten, von 24.7 g Jodid mit 35.6 g *d*-bromcamphersulfosaurem Silber in äthylalkoholischer Lösung: die eingengte Reaktionsflüssigkeit wird vorsichtig nach und nach mit Äther ausgefällt. Farbloses, krystallinisches Pulver vom Zersetzungspunkt 163°.

0.1327 g Sbst.: 0.2553 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.1949 g Sbst.: 0.0972 g BaSO₄.

C₄₁H₆₀O₈N₂Br₂S₂. Ber. C 52.79, H 6.44, S 6.87.

Gef. » 52.48, » 6.65, » 6.85.

Die Ergebnisse der Spaltungsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Nr.	Substanz in g	ccm; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.2849	20; 2 dm	+ 1.72°	+ 60.37°	+ 562.7°	Aceton und Alkohol
2	0.1346	10; 1 »	+ 0.72°	+ 53.47°	+ 498.5°	
3	0.2385	20; 2 »	+ 1.52°	+ 63.73°	+ 594°	Methylacetat und
4	0.4251	20; 2 »	+ 2.49°	+ 58.58°	+ 543.4°	
5	0.2307	25; 1 »	+ 0.51°	+ 55.27°	+ 540.8°	Methylformiat
6	0.3076	20; 2 »	+ 1.71°	+ 53°	+ 494°	
7	0.2212	20; 2 »	+ 1.05°	+ 47.47°	+ 442.4°	

Die molekularen Drehwerte zeigen keinen großen Gang; die Werte von Nr. 4 und 5 entsprechen ungefähr den Molekularrotationen von zwei *d*-Bromcamphersulfosaure-Ionen ($2 \times 270 = 540$). Spaltung konnte nicht eingetreten sein; tatsächlich erwiesen sich die durch Fällen mit Jodkalium regenerierten Ammoniumjodide bei der polarimetrischen Prüfung als inaktiv.

Das *Bis*-Bromcamphersulfonat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (*Para*) ist amorph und ließ sich auf keine Weise zum Krystallisieren bringen; es bildet spröde, hygroskopische Häute, die bei der Polarisation folgende Zahlen gaben.

0.6332 g Sbst.: $\alpha = + 3.31^\circ$, wonach $[\alpha]_D = + 52.27^\circ$ und $[M]_D = + 487.2^\circ$ (20 ccm Wasser; 2-dm-Rohr).

Das saure Tartrat der Meso-Base wurde aus einem innigen Gemenge des Jodides mit saurem *d*-weinsauren Kalium durch Erwärmen mit Methylalkohol auf 40° dargestellt; das nach dem Abfiltrieren des Jodkaliums durch Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Salz erstarrte beim Abkühlen auf + 5° zu einer glasartigen Masse, die bei Zimmertemperatur wieder sirupös wurde und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-dimethyl-ammoniumjodid].

Ein Gemisch von 5 g Trimethylen-*bis*-methylanilin und 9 g Methyljodid ist nach 12 Stdn. zu einer festen Masse erstarrt; durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol erhält man Nadeln vom Zersetzungspunkt 216°.

0.1160 g Sbst.: 0.1017 g AgJ.

$C_{19}H_{20}N_2J_2$. Ber. J 47.21. Gef. J 47.34.

Die vorstehend beschriebenen Versuche waren der Hauptsache nach schon im Sommer 1907 beendet; sie wurden dann — mit Ausnahme der Spaltungsversuche — mit frisch dargestelltem und sorgfältig gereinigtem Ausgangsmaterial ganz wiederholt und durch verschiedene Kontrollanalysen mit den neuen Präparaten ergänzt. Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. P. Kober danke ich auch an dieser Stelle für die hierbei geleistete wertvolle Hilfe. E. Wedekind.

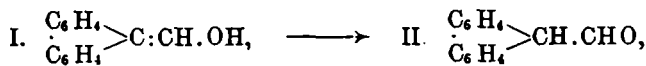
Straßburg i. E. Chem. Universitäts-Laboratorium im September 1910.

486. Wilhelm Wislicenus und Karl Ruß: Über das 9-Formyl-fluoren oder den Diphenylen-acetaldehyd. II.¹⁾

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Formyl-fluoren oder Diphenylen-acetaldehyd entsteht leicht durch Kondensation von Ameisensäureester und Fluoren mittels alkoholfreien Kaliumäthylats. Wendet man reine und trockne Materialien an, so beträgt die Ausbeute über 90 % der berechneten Menge. Das erste Reaktionsprodukt ist die (nicht isolierte) Kaliumverbindung, welche in Wasser leicht löslich ist, sich aber in dieser Lösung allmählich zersetzt. Man beobachtet eine langsam zunehmende Trübung, indem sich neben ameisensaurem Salz Fluoren und (durch Luftoxydation) Fluorenon abspaltet. Beim Ansäuern können je nach dem Verfahren zwei Formen des Formylfluorens gefällt werden — die ölige, meist gelb gefärbte » α -Form« und die farblose, krystallisierende, unscharf bei 70° schmelzende » β -Form«. Die naheliegende Vermutung, daß es sich hier um ein Desmotropen-Paar,



handle, hat sich nicht bestätigt. Wir müssen vielmehr annehmen, daß in reinem Zustande nur der farblose wahre Aldehyd (II.) — die » β -Form« — und ein bernsteinähnliches Polymeres mit dem doppelten Molekulargewicht isolierbar ist. Jene meist gelb gefärbte, in frischem Zustande jedoch fast farblose, zähölige » α -Form« ist, wenn sie aus der noch ätherhaltigen wäßrigen Lösung der Kalium-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 42, 785 [1909].