

Das erhaltene Produkt ist in den meisten organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich aber, dem Säurecharakter entsprechend, leicht in Alkalien, und zwar werden bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zur Neutralisation fast genau 2 Mol. Natronlauge verbraucht. Aus den ammoniakalischen Lösungen scheidet Schwefelammonium zum Unterschied von den bisher beschriebenen Quecksilberderivaten der β -Phenyl-hydracrylsäure auch bei längerem Kochen kein Quecksilbersulfid ab, so daß das Quecksilber in dieser Verbindung ebenso wie in der von L. Pesci beschriebenen Quecksilberdibenzoesäure¹⁾ und der von E. Fischer dargestellten β -Quecksilberdipropionsäure²⁾ äußerst fest gebunden erscheint. Erst nach längerem Kochen mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure gelingt es, die Substanz zu zersetzen und das Quecksilber in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung durch Schwefelwasserstoff quantitativ zu fällen.

Zum Schlusse dieser Arbeit sei noch mitgeteilt, daß auch Phenylpropionsäureester in alkoholischen Lösungsmitteln in ähnlicher Weise mit Quecksilberacetat reagieren wie die hier verwandten Zimtsäureester, und daß sich diese Reaktion nach einigen Vorversuchen auch auf alle Ester von Mono- oder Polycarbonsäuren ausdehnen läßt, die eine Acetylenbindung enthalten. Über die diesbezüglichen weiteren Ergebnisse werden wir demnächst berichten.

143. Emil Fröhlich: Über Spaltungen von asymmetrischen Diammoniumverbindungen in optische Antipoden.

(Eingegangen am 29. März 1911.)

Um zu asymmetrischen Diammoniumverbindungen zu kommen, habe ich eine Reihe ditertiärer Basen hergestellt³⁾ vom Typus: $X.R^1R^2R^3.N.Y.N.R^1R^2R^3X$, wobei $X = \text{Halogen}$ ist, $Y = \text{Methylen}$, Äthylen, Trimethylen und $R^1, R^2, R^3 = \text{verschiedenen Radikalen}$. Durch Addition von Halogenalkylen oder Halogenarylen sollten dann die gewünschten asymmetrischen Diammoniumverbindungen entstehen. Es zeigte sich jedoch, daß bei den dargestellten ditertiären Basen, wo Y Methylen oder Äthylen ist, die Bildung von Diammoniumverbindungen nicht zustande kommt: die Addition bleibt bei der Bildung von Monoammoniumverbindungen stehen. Erst bei den Trimethylenbasen ent-

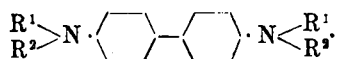
¹⁾ L. Pesci, *o*-Mercuridibenzoesäure, Atti R. Accad. dei Lincei Roma, [5] 10, I, 413 (C. 1901, II, 108).

²⁾ B. 40, 386 [1907]. ³⁾ B. 40, 762 [1907].

stehen die gewünschten Diammoniumverbindungen. Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen wurde meinerseits aufgegeben, da unterdessen E. Wedekind diese Untersuchung gleichfalls aufgenommen hatte. Die Resultate seiner Untersuchungen sind teilweise schon früher, teilweise kürzlich¹⁾ veröffentlicht worden, wobei E. Wedekind zwei Isomere beschreibt, von denen das eine zum Typus der Paraverbindungen (*d, d* und *l, l*), das andere zum Typus der Antiverbindungen (*d, l*) gehören soll. Eine eventuelle Spaltung, zwecks Entscheidung der Zugehörigkeit zur einen oder anderen Reihe, war nicht gelungen. — Die Fortsetzung dieser Untersuchungen meinerseits wurde noch aus einem anderen Grunde aufgegeben. Die ditertiären Trimethylenbasen waren nach meinen Untersuchungen nicht absolut rein zu erhalten, trotz der richtigen Analysenzahlen und konstanter Siedepunkte. Die Verbindungen stellen im Vakuum hochsiedende Öle dar, von denen das *N, N'*-Dimethyl-trimethylen-dianilin auch fest erhalten werden konnte. Für nicht absolute Reinheit sprach auch der Umstand, daß bei der Addition von Allyljodid z. B. sich stets Harze und schmierige Nebenprodukte bildeten, was jedoch nicht eintritt, wenn reaktionsfähige Jodide, wie Allyljodid, und ganz reine tertiäre Basen angewandt werden. Besonders, wenn man die Addition in einem Lösungsmittel vor sich gehen läßt, in welchem die gebildeten Ammoniumsalsze sich nicht lösen, so fallen dieselben quantitativ und völlig rein aus. Wichtig scheint die absolute Reinheit der Ausgangsmaterialien deshalb, weil es sich voraussichtlich beim Auffinden von Isomeren um eventuell subtile Unterschiede handeln könnte, die unter Umständen durch Nebenprodukte verdeckt oder vorgetäuscht werden könnten.

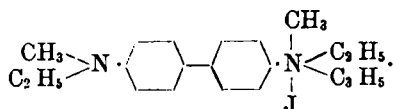
Aus genannten Gründen wurde von mir eine Reihe anderer ditertiärer Basen hergestellt.

In erster Reihe kamen Derivate des Benzidins in Betracht:



Durch Oxydation von Methyl-äthyl-anilin mit konzentrierter Schwefelsäure konnte das *N, N'*-Dimethyl-*N, N'*-diäthyl-benzidin tatsächlich in kristallinischem, reinem Zustande erhalten werden.

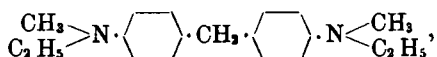
Bei Additionsversuchen von Allyljodid und Benzylbromid kam es jedoch auch nur zur Bildung von Monoammoniumverbindungen, z. B.:



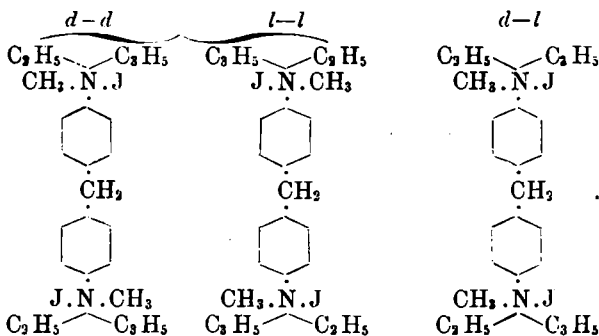
¹⁾ B. 43, 2707 [1910].

Von sterischen Hinderungen wäre hier nicht zu sprechen, es kommen eher chemische Eigenschaften in Betracht: der zweite Stickstoff ist vielleicht nicht mehr basisch genug, um eine Ammoniumverbindung zu liefern.

Mit erwünschtem Resultat verliefen die Untersuchungen an Verbindungen, die Derivate des Diphenylmethans darstellten: es gelang, absolut reine ditertiäre Basen in Diammoniumverbindungen überzuführen. In zwei Fällen gelang es, die Ammoniumbasen in optisch-aktive Antipoden zu spalten und so deren Zugehörigkeit zum Typus der Paraverbindungen (Traubensäure-Typus) festzulegen. — Die entsprechenden ditertiären Basen, z. B. *N, N'*-Dimethyl-*N, N'*-diäthyl-diamino-diphenylmethan:



ließen sich aus Methyläthylanilin (eventuell Homologen) und Formaldehyd herstellen. Genannte Base wurde in großen, langen Nadeln völlig rein erhalten und gab z. B. durch Addition von Allyljodid asymmetrische Diammoniumverbindungen. Aus theoretischen Gründen war a priori die Bildung der Para- (*d, d* und *l, l*), sowie Antiform (*d, l*) zu erwarten:



Es wurde jedoch quantitativ nur eine einzige Verbindung erhalten, was durch den Schmelzpunkt und Krystallform festgestellt wurde. Um eventuell ein zweites Isomeres zu erhalten, habe ich die Addition von Allyljodid unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen, wie z. B. in verschiedenen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen, bei Sonnenbeleuchtung usw.: es wurde stets dieselbe Verbindung erhalten. Auch alle Umlagerungsversuche blieben resultatlos.

Es gelang aber eine Spaltung des *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumjodids] in optisch-aktive Antipoden mit Hilfe der *d*-Campfersulfosäure. Schwerer löslich war

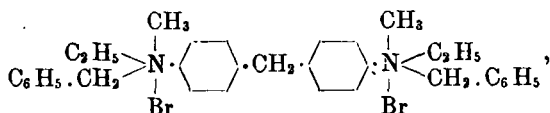
das *l, l*-Diammonium-*d, d*-dicampfersulfonat. Durch 24-mal wiederholtes Umkrystallisieren des Sulfonats aus Alkohol-Äther konnte ein Drehwert von: $[M]_D = + 34.06^\circ$ erhalten werden. Da das Dicampfersulfonat in wäßriger Lösung einen Drehwert von: $[M]_D = + 103.4^\circ$ haben müßte ($51.7^\circ + 51.7^\circ$), so fällt die Verringerung des Wertes: $[M]_D = - 69.34^\circ$ ($103.4 - 34.06^\circ$) auf Kosten des aktiven Diammoniumions. Aus dem Campfersulfonat konnte das aktive *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-*l*-ammoniumjodid] erhalten werden: $[M]_D = - 68.66^\circ$ (in alkoholischer Lösung).

Aus der Mutterlauge des obigen Sulfonates konnte durch Fällen mit viel Äther der löslichere Rest ölig erhalten werden, welcher das zu erwartende *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-*d*-ammoniumjodid] gab.

Die Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften der racemischen und der aktiven Verbindungen waren dieselben.

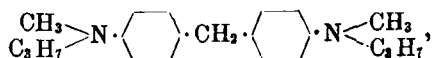
Die dem Jodid entsprechende Bromverbindung, das *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumbromid] konnte gleichfalls mit Hilfe der *d*-Campfersulfosäure gespalten werden, wobei die Resultate analog den obigen waren.

Aus dem Bijodid konnte mittels Silbernitrat das leicht lösliche Binitrat erhalten werden; durch Umsetzung mit Kaliumjodid entstand wieder dasselbe Bijodid. — Spaltungsversuche an einer homologen asymmetrischen Diammoniumverbindung, durch Addition von Benzylbromid erhalten, führten nicht zum Ziel. Dieses *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-benzyl-ammoniumbromid]:



wurde ebenfalls nur in einer Modifikation erhalten. Spaltungsversuche mittels der *d*-Campfersulfosäure blieben, wie gesagt, erfolglos. Das aus dem Sulfonat hergestellte Bijodid war identisch mit dem synthetisch hergestellten. Eine Entscheidung der Zugehörigkeit zur Parao- oder Antireihe war also nicht möglich, da ein nicht zum Ziel führender Spaltungsversuch noch nicht maßgebend ist.

Aus einer homologen ditertiären Base, dem *N, N'*-Dimethyl-*N, N'*-dipropyl-diamino-diphenylmethan:



wurde durch Addition von Allyljodid das *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-propyl-allyl-ammoniumjodid] erhalten.

Diese ditertiäre Base erwies sich aber als nicht so günstig für die Untersuchung, da sie flüssig blieb und trotz guten Siedepunktes (Sdp.₄₀ 295—297°) und richtiger Analyse doch nicht als völlig rein anzusprechen war, da bei der Addition von Allyljodid Harze und geringe Mengen von schmierigen Nebenprodukten sich zeigten. Erst durch mehrfaches Umkrystallisieren gelang es, ein ganz reines, konstant sich zeigendes Bijodid zu erhalten, was auch analytisch (parallel ausgeführte Jodanalysen) festgestellt wurde. Die Möglichkeit eines einwandfreien Nachweises einer eventuell vorhandenen zweiten isomeren Verbindung konnte also nicht vorhanden sein.

Spaltungsversuche des rein erhaltenen Bijodides gelangen nicht.

Experimenteller Teil.

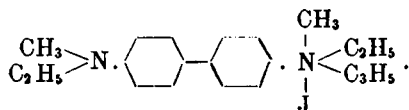
N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-benzidin¹⁾.

Eine Mischung von 130 g konzentrierter Schwefelsäure, 32 g Methyläthylanilin und 1 g Terpentinöl werden unter öfterem Umrühren im Ölbad 3—4 Stdn. lang auf 180—200° erwärmt. Nach Abkühlung bis auf Zimmertemperatur wird die schwarze zähe Masse auf Eis gegossen und die kalte Lösung mit konzentriertem Ammoniak vorsichtig neutralisiert. Durch Wasserdampf wird unverändertes Methyläthylanilin abgeblasen, das schwärzliche Produkt auf dem Koliertuch abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und gut getrocknet. Durch Extrahieren mit heißem Benzol läßt sich die Base von den kohligen Rückständen trennen. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte die Verbindung den Schmp. 110°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, heißem Alkohol. Ausbeute 12 g.

0.1238 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.1022 g H₂O. — 0.1165 g Sbst.: 10.8 ccm N (16.5°, 731 mm).

C₁₈H₂₄N₂. Ber. C 80.61, H 8.96, N 10.45.
Gef. > 80.29, > 9.17, > 10.41.

Monojodallylat des *symm.* Dimethyl-diäthyl-benzidins,



5.3 g *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthylbenzidin (1 Mol) werden in 25 ccm Aceton gelöst und dazu 6.7 g Allyljodid (2 Mol.) zugegeben. Trotzdem die Addition von Allyljodid gewöhnlich sehr energisch verläuft, verschwand in diesem Falle der Geruch desselben nicht, sogar nicht, als ich längere Zeit erwärmte, um die Reaktion zu beschleunigen. Die ausgeschiedenen, stark gelb gefärbten Krystalle in einer Menge von 9 g, statt der berechneten

¹⁾ Vergl. B. 37, 29 [1904].

12 g, ließen vermuten, daß nicht beide Molekeln Allyljodid addiert worden waren. Der Schmelzpunkt war zwischen 150—160° unter Zersetzung. Die Analyse zeigte auch bedeutend geringeren Jodgehalt an, als der Diammoniumverbindung entspricht.

0.4710 g Sbst.: 0.2760 g AgJ. — 0.3730 g Sbst.: 0.2192 g AgJ.

$C_{24}H_{34}N_2J_2$. Ber. J 42.04. Gef. J 31.66, 31.75.

Die Monoammoniumverbindung, $C_{21}H_{29}N_2J$, enthält 29.13 % J.

Als molekulare Verhältnisse von Dimethyl-diäthyl-benzidin (2.68 g) und Allyljodid (1.68 g) genommen wurden, entstand die Monoverbindung in guter Ausbeute. Prismen aus Alkohol. Schmp. 154—155° unter Zersetzung.

0.5595 g Sbst.: 0.3020 g AgJ.

$C_{21}H_{29}N_2J$. Ber. J 29.13. Gef. J 29.16.

Versuche, noch eine zweite Molekel Allyljodid an die Monoverbindung anzulagern, führten nicht zu einheitlichen Körpern.

Monobrombenzylat des *symm.* Dimethyl-diäthyl-benzidins.

2.68 g *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthylbenzidin (1 Mol.) und 3.42 g Benzylbromid (2 Mol.) wurden in 10 ccm Aceton gelöst und stehen gelassen. Es schieden sich langsam kleine Krystalle ab, der Geruch nach Benzylbromid blieb jedoch. Das ausgeschiedene Produkt schmolz zwischen 110—150°, war nicht einheitlich und wies wohl auf dieselben Ursachen hin wie oben.

Als eine Mischung von 5.36 g Dimethyl-diäthylbenzidin (1 Mol.) und 3.42 g Benzylbromid (1 Mol.) in 20 ccm Aceton stehen gelassen wurde, entstand in einer Ausbeute von 6.5 g die reine Monoammoniumverbindung. Kleine Prismen aus Aceton-Äther. Schmp. 146—147° unter Zersetzung.

0.7900 g Sbst.: 0.3370 g AgBr.

$C_{25}H_{31}N_2Br$. Ber. Br 18.23. Gef. Br 18.15.

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-diamino-diphenylmethan.

56 g Methyläthylanilin (2 Mol.), 60 ccm konzentrierte Salzsäure und 18 g Formaldehydlösung (34%) wurden 3—4 Stdn. schwach gekocht. Nach Abkühlung wird alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Öl abgehoben, getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp.₄₀ 282°; dickes, gelbes Öl. Ausbeute 30 g. Beim Abkühlen, besonders nach dem Impfen mit einem Krystall, wird die Masse fest. Mit etwas Alkohol verrieben und in der Kälte abfiltriert, lassen sich die Krystalle vom anhaftenden Öl befreien. Aus großen Mengen 90-proz. Alkohols mehrfach umkrystallisiert, erhält man große Nadeln vom Schmp. 40°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Aceton und Säuren.

0.1442 g Sbst.: 0.4257 g CO₂, 0.1263 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 18.25 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{19}H_{26}N_2$. Ber. C 80.85, H 9.22, N 9.93.

Gef. » 80.52, » 9.81, » 10.23.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumjodid.]

Man löst 14.1 g *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-diamino-diphenylmethan (1 Mol.) in 50 ccm Alkohol, gibt 16.8 g Allyljodid (2 Mol.) zu und läßt stehen. Nach kurzer Zeit beginnt unter Erwärmung (kühlen!) reichliche Abscheidung von Krystallen. Am anderen Tage war der Geruch nach Allyljodid verschwunden. Die Krystalle wurden abfiltriert, 29.5 g (theoretisch 30.9 g), gewaschen und getrocknet. Schmp. 174° unter Zersetzung nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

0.2000 g Sbst.: 0.1520 g AgJ.

$C_{25}H_{36}N_2J_2$. Ber. J 41.08. Gef. J 41.24.

Das Produkt bestand aus gut ausgebildeten Prismen. Ein Isomeres konnte nebenbei nicht beobachtet werden. Durch Behandlung des Rohproduktes mit den verschiedensten Lösungsmitteln in der Kälte und in der Wärme wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels immer nur dasselbe Produkt erhalten.

Um den Einfluß des Lösungsmittels auf die eventuelle Entstehung der Para- oder Antiform zu untersuchen, habe ich die Addition von Allyljodid unter verschiedenen Bedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen, dabei jedoch gleichfalls dasselbe Produkt vom Schmp. 174° erhalten. Der Schmelzpunkt selbst ist sehr abhängig von der Art und Weise des Erhitzens, so daß nur aus gleichzeitig gemachten Schmelzpunkten Schlüsse gezogen werden können. — Die geringe Menge Bijodid, die noch in der Mutterlauge nach der Berechnung vorhanden war, wurde isoliert und erwies sich als dasselbe Produkt. Die Zugehörigkeit dieses Bijodides zur Parareihe oder dem »Traubensäure-Typus« wurde festgestellt durch Spaltung in optisch-aktive Antipoden mit Hilfe der *d*-Camphersulfosäure.

Spaltung des *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumjodids] in optisch-aktive Antipoden.

61.8 g Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumjodid] (1 Mol.) und 67.8 g *d*-camphersulfosaures Silber (2 Mol.) wurden fein zerrieben und mit 100 ccm Aceton und 100 ccm absolutem Alkohol übergossen. Nach kurzem Erwärmen wurde die heiße Lösung des Disulfonates vom AgJ abfiltriert, konzentriert und nach Zusatz von Äther stehen gelassen. In der Kälte fiel das Disulfonat reichlich aus. Das Disulfonat muß erst im Exsiccator, darauf noch einen Tag lang bei 100° getrocknet werden, da es mit Krystallalkohol krystallisiert. Dieser wird schon bei Zimmertemperatur abgespalten, so daß eine genaue Bestimmung der Menge desselben nicht möglich war. Ausbeute 73 g (I.) — nach der Theorie 82.6 g. Schmp. 159—160°.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-
ammonium-*d*-camphersulfonat].

0.4893 g Sbst.: 0.2754 g BaSO₄.

C₄₅H₆₆O₆N₂S₂. Ber. S 7.75. Gef. S 7.71.

Die Mutterlauge wurde stark konzentriert und durch Zusatz von viel Äther der Rest des Sulfonates ölig ausgefällt (siehe später).

Eine polarimetrische Bestimmung des Disulfonates gab einen Wert von: $[M]_D = +89.32^\circ$.

0.8510 g Sbst.: $\alpha = +0.92^\circ$, $[\alpha]_D = +10.81^\circ$, $[M]_D = +89.32$ (20 ccm, 2 dcm).

Da für das Disulfonat in wäßriger Lösung ein Wert von: $[M]_D = +103.4$ ($+51.7^\circ + 51.7^\circ$) zu erwarten war, so wies der geringere Drehwert auf eine begonnene Spaltung hin. — Um zu einem Endwert zu kommen, habe ich das Disulfonat fraktioniert durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Äther, welche Operation mehrfach wiederholt wurde. Von einzelnen Fraktionen wurden Bestimmungen des Drehwertes gemacht. Die Temperatur und auch die gebräuchliche Konzentration haben keinen nennenswerten Einfluß. Die einzelnen Fraktionen sind mit römischen Ziffern bezeichnet:

II. 34 g. III. 27 g. IV. 24 g.

III. 0.8100 g Sbst.: $\alpha = +0.75^\circ$, $[\alpha]_D = +9.26^\circ$, $[M]_D = +76.49^\circ$.

Von der Fraktion IV wurden nur 8 g zur weiteren Fraktionierung angewandt.

V. 8 g. VI. 6.5 g. VII. 5.3 g. VIII. 0.5 g.

Fraktion	Substanz	α	$[\alpha]_D$	$[M]$
VI.	0.3930	+ 0.36°	+ 9.29°	+ 76.72°
VII.	0.4140	+ 0.32°	+ 7.85°	+ 64.85°
VII.	0.5530	+ 0.42°	+ 7.59°	+ 62.73°
VIII.	0.4220	+ 0.25°	+ 5.92°	+ 48.94°

Das *l,l*-Ammonium-*d,d*-camphersulfonat ist also schwerer löslich. Das *l,l*-Ammoniumion verringert den theoretischen Wert der *d*-Camphersulfosäureionen um: $(103.4^\circ - 48.94^\circ)$ $[M]_D = -54.46^\circ$.

Der Schmelzpunkt der Fraktion VIII war gleichfalls 159—160°. Aus der wäßrigen Lösung des aktiven Disulfonates konnte durch Zusatz einer Lösung von Jodkalium das aktive Bijodid ausgefällt werden. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und entsprach in seinen Eigenschaften (Schmp. 174°) genau dem synthetischen Bijodid. Da dasselbe in allen reinen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur kaum

löslich war, konnten polarimetrische Bestimmungen nur in verdünntem Alkohol (60 %) vorgenommen werden, worin das *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-*l*-ammoniumjodid] ziemlich löslich ist.

VI. 0.3420 g Sbst.: $\alpha = -0.14^\circ$, $[\alpha]_D = -4.09^\circ$, $[M]_D = -25.30^\circ$.

VIII. 0.2510 g Sbst.: $\alpha = -0.20^\circ$, $[\alpha]_D = -7.92^\circ$, $[M]_D = -49.23^\circ$.

Der Drehwert blieb in der alkoholischen Lösung konstant. Das Bijodid konnte unverändert daraus umkrystallisiert werden. — Aus dem ölig erhaltenen Rest vom Disulfonat (siehe oben) wurde der optisch aktive Antipode gewonnen. Das ölige Disulfonat wurde in warmem Wasser gelöst, eine Lösung von Jodkalium zugefügt, von geringen Mengen Harz abfiltriert und stehen gelassen. Das auskrystallisierende *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-*d*-ammoniumjodid] wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 33 g. Schmp. 174° .

0.3880 g Sbst.: $\alpha = +0.16^\circ$, $[\alpha]_D = +4.12^\circ$, $[M]_D = +25.49^\circ$.

0.2520 g Sbst.: $\alpha = +0.12^\circ$, $[\alpha]_D = +4.76^\circ$, $[M]_D = +29.93^\circ$.

Da der erhaltene Enddrehwert nicht der maximale zu sein schien, wurde der Versuch unter anderen Bedingungen wiederholt. Zur Anwendung kamen 61.8 g Bijodid und 67.8 g *d*-camphersulfosaures Silber. Erhalten 64 g Disulfonat. Die Fraktionierung wurde so vorgenommen, daß das Disulfonat jedesmal in der ihm entsprechenden Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst und dann das gleiche Volumen absoluten Äthers zugegeben wurde. Diese Operation wurde im ganzen 24-mal wiederholt. Die einzelnen Fraktionen waren folgende:

I. 64 g. II. 59 g. III. 54 g. IV. 50 g. V. 41 g. VI. 38 g. VII. 34 g. VIII. 29 g. IX. 27 g. X. 25 g. XI. 23 g. XII. 22 g. XIII. 20 g. XIV. 19 g. XV. 17 g. XVI. 15 g. XVII. 14 g. XVIII. 13 g. XIX. 12 g. XX. 10 g. XXI. 9.5 g. XXII. 8.5 g. XXIII. 7.5 g. XXIV. 6.5 g.

Von folgenden Fraktionen wurden polarimetrische Messungen gemacht:

Fraktion	Substanz	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
VI.	0.3920	+ 0.37°	+ 9.44°	+ 77.96°
XI.	0.2700	+ 0.20°	+ 7.40°	+ 61.17°
XVI.	0.3760	+ 0.25°	+ 6.65°	+ 54.92°
XX.	0.4800	+ 0.25°	+ 5.21°	+ 43.02°
XXIV.	0.3880	+ 0.16°	+ 4.12°	+ 34.06°

Aus folgenden Fraktionen wurden die aktiven Bijodide hergestellt und polarisiert:

Fraktion	Substanz	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
VI.	0.1810	-0.07°	- 3.87°	- 23.91°
XVI.	0.1410	- 0.10°	- 7.09°	- 43.83°
XX.	0.2140	- 0.19°	- 9.41°	- 58.15°
XXIV.	0.2160	- 0.24°	- 11.11°	- 68.66°
XXIV.	0.1980	- 0.23°	- 11.11°	- 68.66°

Ob in diesem Fall der maximale Endwert erreicht worden war, ist fraglich: im Vergleich zu ähnlichen Monojodiden ist diese Größe freilich noch gering.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammonium-bromid].

Eine Mischung von 28.2 g *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-diaminodiphenylmethan in 10 ccm absolutem Alkohol und 24.2 g Allylbromid wurde zwei Tage lang sich selbst überlassen, wobei sich eine krystallinische Masse langsam abschied. Durch Zusatz von Äther konnte der größte Teil des Dibromids ausgefällt werden. Ausbeute 49 g (theoretisch 52.4 g).

Das Dibromid ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und kann aus wenig Alkohol mit nachfolgendem Zusatz von Äther umkrystallisiert werden. Kleine, einheitliche Krystalle vom Schmp. 205° unter Zersetzung. Ein zweites Isomeres wurde auch hier nicht gefunden.

0.4885 g Sbst.: 0.3570 g AgBr.

$C_{25}H_{36}N_2Br_2$. Ber. Br 30.54. Gef. Br 31.09.

Durch folgenden positiv verlaufenden Spaltungsversuch konnte die Zugehörigkeit des Dibromids gleichfalls zur Parareihe festgestellt werden.

Spaltung des *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumbromids] in optisch-aktive Antipoden.

20.9 g Dibromid (1 Mol.) und 27.1 g *d*-camphersulfosaures Silber (2 Mol.) wurden fein zerrieben und mit 150 ccm Aceton und 100 ccm absolutem Alkohol übergossen. Nach kurzem Erwärmen wird die heiße Lösung des Disulfonats vom AgBr abfiltriert, konzentriert, mit Äther versetzt und stehen gelassen. Das Disulfonat fiel in einer Menge von 17.5 g aus (theoretisch 30.5 g) und war völlig identisch mit dem obigen Sulfonat. Schmp. 159–160°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther wurden 6 g erhalten, die polarimetrisch untersucht wurden und beginnende Spaltung anzeigten.

0.8250 g Sbst.: $\alpha = + 0.74^\circ$, $[\alpha]_D = + 8.97^\circ$, $[M]_D = + 74.08^\circ$.

Mit Kaliumjodid wurde aus dem Disulfonat das *l,l*-Bijodid hergestellt und polarisiert.

0.6430 g Sbst.: $\alpha = -0.18^\circ$, $[\alpha]_D = -2.80^\circ$, $[M]_D = -17.30^\circ$.

Wegen der geringen Differenz in der Löslichkeit beider Disulfonate wurde die Fraktionierung nicht weiter fortgeführt.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumnitrat].

3.59 g Bijodid wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1.7 g Silbernitrat, in 5 ccm Wasser gelöst, versetzt. Die Lösung wurde vom ausgefallenen AgJ abfiltriert und auf dem Wasserbad stark eingeeengt. Im Exsiccator kristallisierte das Binitrat langsam aus. Ausbeute 2.5 g. Die aus absolutem Alkohol umkristallisierte Verbindung enthielt Krystallalkohol und mußte zur Analyse längere Zeit im Exsiccator getrocknet werden. Schmp. 164—165° unter Zersetzung.

0.1244 g Sbst.: 10.2 ccm N (13°, 765 mm).

$C_{25}H_{36}O_6N_4$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.90.

Durch Zusatz von KJ zur wäßrigen Lösung des Binitrats konnte das ursprüngliche Bijodid vom Schmp. 174° zurückerhalten werden, irgendwelche Umlagerungen hatten also nicht stattgefunden.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-benzylammoniumjodid].

Eine Mischung von 1.41 g *N,N*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-diamino-diphenylmethan (1 Mol.) und 2.11 g Benzyljodid (2 Mol.) in 10 ccm Alkohol wurde sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit schied sich ein dickes Öl ab, das beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch wurde. Ausbeute 3.2 g (theoretisch 3.5 g). Kleine, gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmp. 129—130° unter Zersetzung. Schon beim Trocknen im Exsiccator fand eine langsame Zersetzung statt, wobei der Geruch nach Benzyljodid auftrat. Die Analyse zeigte auch einen geringeren Jodgehalt an.

0.2410 g Sbst.: 0.1490 g AgJ. — 0.4470 g Sbst.: 0.2760 g AgJ.

$C_{23}H_{40}N_2J_2$. Ber. J 35.39. Gef. J 33.40, 33.35.

Ein Isomeres wurde nicht gefunden.

Wegen der Zersetzlichkeit des Bijodids wurde das Bibromid hergestellt und zu spalten versucht.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-benzylammoniumbromid].

Eine Mischung von 5.64 g Dimethyl-diäthyl-diamino-diphenylmethan (1 Mol.) und 6.8 g Benzylbromid (2 Mol.) in 30 ccm absolutem Alkohol wurde 3 Tage lang sich selbst überlassen. Nach Zusatz von Äther kristallisierte das Dibromid langsam aus. Ausbeute 11 g, statt 12.48 g.

Kleine Prismen aus Alkohol-Aceton. Schmp. 145° unter Zersetzung.
0.5172 g Sbst.: 0.3080 g AgBr.

$C_{33}H_{40}N_2Br_2$. Ber. Br 25.64. Gef. Br 25.34.

Ein Isomeres wurde nicht gefunden. Die Untersuchung wurde erschwert durch die große Löslichkeit des Bibromids in den brauchbaren Lösungsmitteln und die Kleinheit der Krystalle selbst.

Eine Spaltung des Bibromids mittels *d*-Caphersulfosäure gelang nicht.

p-Methylen-bis-phenylen-[methyl-äthyl-benzyl-ammonium-*d*-caphersulfonat].

6.24 g Bibromid (1 Mol.) und 6.78 g *d*-caphersulfosaures Silber (2 Mol.) wurden fein zerrieben und mit 20 ccm Aceton und 5 ccm absolutem Alkohol übergossen. Die Lösung wurde kurze Zeit erwärmt, vom AgBr abfiltriert und mit Äther versetzt. Kleine Prismen. Ausbeute 7.6 g (I) (theoretisch 9.26 g). Schmp. $130-140^{\circ}$.

0.4926 g Sbst.: 0.2345 g BaSO₄. — 0.4905 g Sbst.: 0.2440 g BaSO₄.

$C_{52}H_{70}O_8N_2S_2$. Ber. S 6.91. Gef. S 6.53, 6.81.

Das Sulfonat wurde fraktioniert durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Äther. Die einzelnen Fraktionen waren folgende: II. 6 g, III. 2.7 g.

Eine polarimetrische Bestimmung der III. Fraktion nach genügendem Trocknen im Exsiccator gab folgenden Wert:

0.3240 g Sbst.: $\alpha = +0.34^{\circ}$, $[\alpha]_D = +10.48^{\circ}$, $[M]_D = +97.07^{\circ}$.

Da die Summe für beide Caphersulfosäure-Ionen $[M]_D = +103.4^{\circ}$ beträgt, so zeigt der praktisch zusammenfallende Wert keine beginnende Spaltung an.

Die Zugehörigkeit dieses Bibromids infolge eines negativ verlaufenden Spaltungsversuchs zur Antireihe kann natürlich nicht festgestellt gelten.

Aus dem Sulfonat konnte mit KJ obiges Dijodid vom Schnp. $129-130^{\circ}$ erhalten werden, so daß beide Verbindungen also zu derselben Reihe gehören.

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-dipropyl-diamino-diphenylmethan.

Eine Mischung von 29.8 g Methyl-propyl-anilin, 30 g konzentrierter Salzsäure und 9 g Formaldehydlösung (34%) wurde 4 Stunden lang mäßig gekocht. Nach Abkühlung wird die ditertiäre Basis mit Natronlauge abgeschieden, getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert.

Der Siedepunkt ist $295-297^{\circ}$ bei 40 mm. Das Produkt siedet beim zweiten Mal völlig konstant und erstarrt in der Kältemischung nicht.

0.1363 g Sbst.: 0.4042 g CO₂, 0.1223 g H₂O. — 0.1391 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 770 mm).

C₂₁H₃₀N₂. Ber. C 81.28, H 9.68, N 9.03.
Gef. » 80.87, » 9.97, » 9.14.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-propyl-allyl-ammoniumjodid].

Eine Mischung von 31 g Dimethyl-dipropyl-diamino-diphenylmethan (1 Mol.) und 33.6 g Allyljodid (2 Mol.) in 20 ccm Alkohol wurde sich selbst überlassen, wobei das Dijodid langsam auskristallisiert. Ausbeute 51.5 g (theoretisch 64.6 g). Das Produkt war nicht einheitlich, hatte einen recht unscharfen Zersetzungspunkt und einen geringeren Jodgehalt, als berechnet war. Erst durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol konnte ein einheitliches Produkt, Schmp. 140° unter Zersetzung, aus Prismen bestehend, erhalten werden. Diese schwer zu entfernenden Beimengungen, die den Schmelzpunkt stark beeinträchtigten, sind wohl auf die trotz konstantem Siedepunkt nicht ganz reine ditertiäre Base zurückzuführen. Aus der Mutterlauge konnte der Rest des Dijodids nur in harziger Masse erhalten werden, was auch auf dieselbe Ursache hinweist. Eine Isomeres wurde nicht gefunden.

0.2307 g Sbst.: 0.1671 g AgJ.

C₂₇H₃₈N₂J₂. Ber. J 39.31. Gef. J 39.21.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-propyl-allyl-ammoniumbromid].

Eine Mischung von 6.2 g Dimethyl-dipropyl-diamino-diphenylmethan (1 Mol.) und 4.8 g Allylbromid (2 Mol.) in 10 ccm Alkohol wird zwei Tage lang sich selbst überlassen. Durch allmählichen Zusatz von Aceton kann das Bromid zum Auskristallisieren gebracht werden. Ausbeute 7 g (theoretisch 11 g). Kleine Prismen aus Alkohol-Aceton vom Schmp. 135° unter Zersetzung.

0.2745 g Sbst.: 0.1875 g AgBr.

C₂₇H₄₀N₂Br₂. Ber. Br 28.98. Gef. Br 29.06.

p-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-propyl-allyl-ammonium-*d*-camphersulfonat].

25.8 g *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-propyl-allyl-ammoniumjodid] (1 Mol.) und 27.2 g *d*-camphersulfosaures Silber (2 Mol.) wurden fein zerrieben und mit 100 ccm Aceton und 50 ccm absolutem Alkohol übergossen. Die Lösung wird erwärmt, heiß vom AgJ abfiltriert und konzentriert. Kleine Prismen. Ausbeute 22 g (I) (theoretisch 34.16 g). Schmp. 130° unter Zersetzung.

0.3844 g Sbst.: 0.2072 g BaSO₄.

C₄₇H₇₀O₈N₂S. Ber. S 7.49. Gef. S 7.39.

Eine polarimetrische Bestimmung des Drehwertes zeigte den theoretischen Wert für zwei *d*-Camphersulfosäure-Ionen.

0.4060 g Sbst.: $\alpha = + 0.40^\circ$, $[\alpha]_D = + 12.07^\circ$, $[M]_D = + 103^\circ$.

Da also keine Spaltung eingetreten war, wurde das Sulfonat nochmal aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert: 11 g (II).

0.7330 g Sbst.: $\alpha = + 0.88^\circ$, $[\alpha]_D = + 12.00$, $[M]_D = + 102.3^\circ$.

Aus der Mutterlauge wurde der Rest des Sulfonats ölig gefällt und das Bijodid daraus gewonnen. Dieses war optisch nicht aktiv und völlig identisch mit dem synthetischen Produkt.

Die Zugehörigkeit dieser Diammoniumbase zur Para- oder Anti-Reihe konnte nicht festgestellt werden.

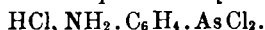
144. A. Bertheim: Derivate des *p*-Aminophenyl-arsenoxyds.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. April 1911.)

In Ergänzung der Arbeit von P. Ehrlich und A. Bertheim über *p*-Aminophenyl-arsenoxyd¹⁾ seien hier einige weitere Derivate dieser Substanz beschrieben.

Chlorwasserstoffsäures *p*-Aminophenyl-arsenchlorür:



Diese Verbindung, die bisher nur in unreinem Zustande durch Reduktion von *p*-Aminophenylarsinsäure mit Phosphortrichlorid erhalten worden war²⁾, konnte folgendermaßen rein dargestellt werden:

4.4 g *p*-Aminophenyl-arsenoxyd wurden in 10 ccm kalter 2-*n*. Salzsäure gelöst und die Lösung ohne Verzug³⁾ in 33 ccm stark abgekühlter Salzsäure (D. 1.19) unter Umrühren einfiltriert. Es resultierte ein Krystallmagma, das abgesaugt, mehrmals mit Eisessig, darauf mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet wurde⁴⁾. Ausbeute 2.7 g = 49.2% der Theorie.

¹⁾ B. 43, 917—927 [1910].

²⁾ Ehrlich und Bertheim, loc. cit.

³⁾ Bei längerem Stehen verwandelt sich die Lösung in einen Krystallbrei, der wohl das Chlorhydrat $\text{HCl, NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} + x \text{ aq}$, darstellt.

⁴⁾ Die Stäubchen der trocknen Substanz reizen die Schleimhäute in der heftigsten Weise.