

Wir sind damit beschäftigt, größere Mengen des krystallinischen *l*-Thujylalkohols darzustellen, um die Natur des entsprechenden Thujens klarzustellen. Andererseits sollen Versuche angestellt werden, um die übrigen Isomeren des Thujylalkohols zu isolieren und die Zersetzung der entsprechenden Xanthogenate zu verfolgen. Daß im Roh-Thujylalkohol wenigstens noch eine dritte isomere Modifikation vorhanden sein muß, geht bereits aus der Tatsache mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß in den Mutterlaugen vom schwer löslichen *l*-thujyl-phthalsauren Strychnin noch erhebliche Mengen leicht löslicher Strychninsalze zurückbleiben.

Die Resultate der in dieser Mitteilung kurz beschriebenen Versuche lassen sich vorläufig dahin zusammenfassen, daß sich wenigstens zwei stereoisomere Thujylalkohole im gewöhnlichen Roh-Thujylalkohol vorfinden. Von ihnen ist der eine, zuerst von Paolini beschriebene, flüssig und rechtsdrehend, der andere fest und linksdrehend. Mit Hilfe der Xanthogen-Reaktion läßt sich aus dem ersten ein linksdrehendes, allem Anschein nach einheitliches Terpen, das  $\alpha$ -Thujen, darstellen. Von dem festen Isomeren leitet sich dagegen ein wesentlich verschiedenes, rechtsdrehendes  $\beta$ -Thujen ab, dessen Individualität vorläufig als fraglich bezeichnet werden muß.

St. Petersburg, im März 1912.

#### 164. E. Wedekind und F. Ney: Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem asymmetrischen Kohlenstoff. II<sup>1)</sup>.

(44. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

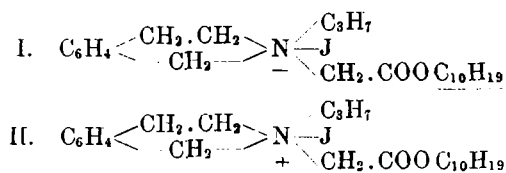
(Eingegangen am 16. April 1912.)

Vor einiger Zeit berichteten<sup>1)</sup> wir über die Isolierung eines weiteren Paares von stereoisomeren Ammoniumsalzen in der Reihe der *N*-Alkyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester<sup>2)</sup>. Es handelte sich um die beiden *N*-Propylderivate. Auf Grund der polarimetrischen Konstanten und der Ergebnisse der Selbstverseifung mittels Silberoxyd — das Salz mit der höheren Drehung lieferte nach Abstoßung des kohlenstoffaktiven Restes ein linksdrehendes Betain, das Salz mit der kleineren Drehung ein

<sup>1)</sup> Vergl. 37. Mitteilung, B. 42, 2138 [1909].

<sup>2)</sup> Vergl. E. und O. Wedekind, 31. Mitteilung, B. 41, 456 ff. [1908].

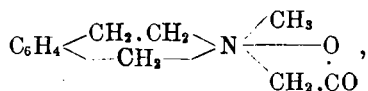
rechtsdrehendes Betain — konnten die Isomeren auf die folgenden beiden Symbole (I und II) verteilt werden:



Die beiden Jodide erwiesen sich als ziemlich gleich beständig; eine Umlagerung konnte ebensowenig wie bei dem zuerst beschriebenen Paar — den *N*-Äthylabkömmlingen — beobachtet werden.

Wir haben nunmehr die Untersuchung vervollständigt, indem wir die homologen Salze — soweit sie überhaupt zugänglich waren — dargestellt haben. Hierbei sollte hauptsächlich der Einfluß der homologen Radikale auf die Stabilität der Stereoisomeren studiert werden in der Erwartung, ein Salz zu finden, das sich in die stabilere Form umlagern läßt, lediglich unter dem Einfluß bestimmter Medien, da energische Einwirkungen durch Erhitzung oder stark wirkende Agenzien bei diesen relativ zersetzlichen Salzen nicht in Betracht kommen. Diese Hoffnung hat sich auch, wie vorweg genommen sei, erfüllt. Daneben war unser Augenmerk auf das Verhalten der Betaine gerichtet, die nach den bisherigen Beobachtungen eine überraschend schnelle Autoracemisation erleiden und bisher nicht in reinem Zustande gefaßt werden konnten.

Die erste Lücke in dieser Reihe war das Anfangsglied. Die Einwirkung von Jodessigsäure-*l*-menthylester auf *N*-Methyl-tetrahydro-isochinolin hat der eine von uns schon vor einiger Zeit untersucht. Das erhaltene quartäre Ammoniumjodid läßt sich auf keine Weise in Isomere zerlegen; es ist ein einheitliches Salz, dem in chloroformischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -31.2^\circ$  zukommt. Durch Abstoßung des Mentholrestes nach der früher beschriebenen Methode konnte das zugehörige Betain,



rein und in fester krystallinischer Form gewonnen werden, was in anderen Fällen nicht möglich war. Dieses Betain erwies sich aber unter allen Umständen als inaktiv. Das Ausbleiben der Stereoisomerie in diesem Falle steht in gutem Einklange mit Beobachtungen von M. Scholtz<sup>1)</sup>, wonach für das Auftreten von Stereoisomeren bei

<sup>1)</sup> B. 41, 2005 [1908].

Verbindungen, die asymmetrischen Stickstoff und asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, das Vorkommen einer Methylgruppe in dem betreffenden Molekül hinderlich ist und zwar gleichgültig, ob das Methyl direkt am asymmetrischen Stickstoffatom haftet oder als Substituent im heterocyclischen Ring. Auch hier wird der Zusammenhang derselbe sein, zumal da die außerordentliche Beweglichkeit der Methylgruppe am Stickstoffatom aus früheren Untersuchungen bekannt ist<sup>1)</sup>. Das eine der beiden zu erwartenden Isomeren ist also so labil, daß es überhaupt nicht existenzfähig ist bezw. während der Trennungsversuche in die stabile Form umgelagert wird.

Die beiden nächsten Salze — die stereoisomeren Äthyl- und *n*-Propylabkömmlinge — haben, wie schon erwähnt, gleiche Stabilitätsverhältnisse.

Um weiter den Einfluß des Gruppengewichtes kennen zu lernen, haben wir zunächst einige homologe *N*-Alkyl-tetrahydro-isochinoline dargestellt und zwar die Isopropyl-, Allyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und *n*-Octylbasen; die Ausbeute an Allyl- und Isobutylbase ist indessen so schlecht, daß auf eine Untersuchung der entsprechenden quartären Salze verzichtet werden mußte.

Der *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester tritt in zwei isomeren Formen auf, wie der *n*-Propylabkömmling. Der Unterschied in den Zersetzungspunkten beträgt 15°, die Differenz im spezifischen Drehungsvermögen 27.6°. Hier fand sich die erste Andeutung für eine Umlagerung der labilen Form und zwar in alkoholischer Lösung. Ungünstiger lagen die Verhältnisse bei dem *n*-Butyl-tetrahydro-isochinolinium-jodid-essigsäure-*l*-menthylester; hier konnten zwar auch zwei isomere Salze (mit einer Drehungsdifferenz von 11.1°) isoliert werden, aber das niedrig schmelzende Jodid erwies sich als so labil — es wird in Gegenwart von Aceton leicht in die stabile Form umgelagert —, daß es nicht genauer untersucht werden konnte.

Der rohe *N*-Isoamyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester lieferte eine Hauptfraktion, die sich weiterhin in zwei Salze mit der Schmelzpunktsdifferenz 7° und der Drehungsdifferenz 32.5° zerlegen ließ. Eine Komplikation, die durch die Anwesenheit geringer Mengen von zwei weiteren Salzen — hervorgerufen durch eine aktive Verunreinigung des verwendeten Amyljodides — entstanden war, ließ sich infolge der günstigen Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse glücklich überwinden (vergl. experimentellen Teil).

<sup>1)</sup> Vergl. Wedekind und Fröhlich, B. 36, 1160 [1903]; H. O. Jones, Soc. 87, 1821; Jones und Hill, Soc. 91, 2083.

Das Umlagerungsphänomen ist hier sehr gut zu beobachten: das höher schmelzende Salz wandelt sich in alkoholischer Lösung in das niedrig schmelzende isomere Salz um. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist bei Zimmertemperatur so langsam, daß der Vorgang polarimetrisch verfolgt werden kann. Das ungetrennte Gemisch der beiden isomeren Salse ( $[\alpha]_D = -8.2^\circ$ ) läßt sich durch Stehenlassen der alkoholischen Lösung innerhalb weniger Stunden völlig in das stabile, niedrig schmelzende Salz ( $[\alpha]_D = -26.3^\circ$ ) überführen. Die Umwandlung des reinen hochschmelzenden Salzes in die stabile Form ist mit einer Umkehrung des Drehungsvorzeichens verbunden<sup>1)</sup>.

Größere Schwierigkeiten machte die Aufarbeitung des rohen *n*-Octyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylesters; eine umständliche Fraktionierung gestattete zwar die Isolierung zweier Salze mit der Drehungsdifferenz  $6.2^\circ$ , aber die Trennung blieb offenbar eine unvollkommene, so daß auf die Beobachtung von Umlagerungserscheinungen einstweilen verzichtet wurde. Bemerkenswerterweise treten hier keine Unterschiede in den Zersetzungspunkten auf, was aber durchaus nicht gegen das Vorliegen von Isomerie spricht, wie aus Beobachtungen anderer Art in einer später zu veröffentlichenden Arbeit hervorgeht.

Die hier kurz skizzierten Tatsachen lassen sich dahin zusammenfassen, daß in der besprochenen Reihe ein Maximum der Stabilität der isomeren Paare für die zuerst untersuchten Äthyl- und Propyl-Salze besteht; mit Verzweigung der Kette bzw. mit Erhöhung des Gruppengewichtes sinkt die Beständigkeit der einen Konfiguration, und zwar ist die Umlagerungsgeschwindigkeit von der Natur des Mediums abhängig. Bei dem Methylderivat ist dieselbe unmeßbar schnell<sup>2)</sup>.

Einige kurze theoretische Erörterungen sind wohl schon bei dem jetzigen Stand der Untersuchung angezeigt. Eine Betrachtung der Umlagerungserscheinungen an der Hand der optischen Beobachtungen lehrt zunächst, daß jedesmal ein Salz mit rechtsdrehendem Ammoniumkomplex, welches die labile Form darstellt, in ein solches mit linksdrehendem Stickstoff umgewandelt wird, entsprechend dem Schema:



<sup>1)</sup> Diese interessanten Phänomene sollen baldigst kinetisch in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Medium usw. untersucht werden.

<sup>2)</sup> Eine exakte Beziehung zur Natur der Radikale bzw. zum Gruppengewicht besteht offenbar nicht.

Die beiden Salze — als Ganzes betrachtet — sind keine Antipoden<sup>1)</sup>; die Umlagerung führt also nicht zu einem dem racemischen Zustande entsprechenden Gleichgewicht. Vielmehr ist der Einfluß des linksdrehenden asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Mentholrest so vorherrschend, daß der Ammoniumkomplex in eine Schraubenrichtung gedrängt wird, welche der Linksdrehung entspricht. Je nach der Natur der beteiligten Radikale wird also überhaupt nur die Form



entstehen, oder die gleichzeitig entstandene labile Form  $\text{N} + \dots \text{C} -$  wandelt sich — je nach den äußeren Umständen — mehr oder weniger schnell in die stabile Modifikation um. Der erste Fall ist für den nur in einer Form bekannten Methyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester anzunehmen, dessen Drehwert ( $[\alpha]_{\text{D}} = -31.2^{\circ}$ ) gut zu den Drehwerten der stabilen homologen Salze paßt, wie aus der weiter unten abgedruckten Tabelle zu ersehen ist. Dieses Salz müßte also linksdrehenden Stickstoff enthalten, der allerdings infolge der großen Racemisationsgeschwindigkeit des Betains nicht direkt nachweisbar ist. Der zweite Fall trifft für die Isopropyl-, *n*-Butyl- und Isoamylderivate zu. Bei den früher beschriebenen isomeren Äthyl- und *n*-Propylsalzen bewirken diese Gruppen eine relative Stabilität der Form  $\text{N} + \dots \text{C} -$ ; aber wahrscheinlich existieren Bedingungen, unter denen der ihr innewohnende labile Charakter erkennbar, d. h. die Umwandlungsgeschwindigkeit meßbar wird.

Ein direkter Beweis für das Vorhandensein eines linksdrehenden Ammoniumkomplexes in den stabilen Salzen ist deren Überführung in linksdrehende Betaine. Will man diesen Nachweis für die früher untersuchten Äthyl- und Propyl-Salze nicht gelten lassen, weil der Stabilitätsunterschied der beiden Formenpaare noch nicht experimentell erkannt ist, so muß man ihn doch für die beständige Modifikation des Isoamyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylesters anerkennen, welche aus der labilen Form durch Isomerisation entsteht. Das stabile Isoamylderivat liefert nämlich nach Abstoßung des Mentholrestes ein linksdrehendes Betain; daß dieses wirklich stickstoffaktiv ist, zeigt die spontan eintretende, schnelle Drehungsabnahme ( $0.21^{\circ}$  in 20 Minuten).

<sup>1)</sup> Es sei hier an die Umlagerungen in der Zuckergruppe und speziell an einen Ausspruch Emil Fischers erinnert: »Alle bisherigen Erfahrungen in der Zuckergruppe bestätigen zwar die Anschauung, daß zu jeder optisch-aktiven Substanz ein optisch entgegengesetztes Isomeres existiert, welches sich mit dem ersteren zu einer inaktiven Verbindung vereinigt, aber das letztere scheint nur für die Asymmetrie des ganzen Moleküls, nicht für diejenige des einzelnen Kohlenstoffatoms zu gelten«; vergl. B. 23, 2624 [1890].

Eine andere Frage ist es natürlich, ob wir in den isomeren Paaren die reinen Symbole  $N + \dots C -$  und  $N - \dots C -$  vor uns haben. Abgesehen von den Schwierigkeiten, eine vollkommene Trennung zu erreichen, wird man wohl annehmen dürfen, daß vor allen Dingen die labilen Formen — abgesehen von dem Äthyl- und *n*-Propylsalz — eben infolge ihrer Unbeständigkeit unkontrollierbare Mengen der stabilen Modifikation enthalten. Aber auch der Form  $N - \dots C -$  könnten geringe Mengen der labilen Form beigemischt sein, da nicht gesagt ist, daß die Umlagerung unter den gegebenen Bedingungen immer ganz vollständig verläuft. Die Unterschiede in der Stabilität sind natürlich auch von Einfluß auf die Mengenverhältnisse, in denen die isomeren Salze entstehen.

Eine Umlagerung analoger Art konnte übrigens in einem Falle M. Scholtz<sup>1)</sup> feststellen. Das niedrig schmelzende *N*-Äthyl-benzylconiiniumjodid ( $[\alpha]_D = +21.2^\circ$ ) läßt sich durch Erhitzen in das höher schmelzende Jodid ( $[\alpha]_D = +31.2^\circ$ ) überführen. Auch hier geht die labile Form  $N - \dots C +$  in die stabile Form  $N + \dots C +$  über und zwar unter dem Einfluß des rechtsdrehenden Kohlenstoffatoms.

In nachstehender Tabelle, welcher die obigen Erörterungen zugrunde gelegt sind, haben wir die Eigenschaften der isomeren Salzpaare zusammengestellt:

N-Alkyl- tetrahydro- isochinolin	Jodid mit rechtsdrehendem Ammoniumkomplex				Jodid mit linksdrehendem Ammoniumkomplex			
	Lös- lich- keit	Zer- setzungs- punkt	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lös- lich- keit	Zer- setzungs- punkt	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Methyl . .	—	—	—	—	—	130—131°	—31.25°	—147.25°
Äthyl . . .	l <sup>2)</sup>	155°	—17.54°	— 85.07°	s <sup>2)</sup>	183°	—44.87°	—217.7°
<i>n</i> -Propyl .	s	189°	—23.18°	—115.73°	l	169°	—31.69°	—158.23°
Isopropyl .	s	146—148°	—12.54°	— 62.6°	l	161—163°	—40.12°	—200.28°
<i>n</i> -Butyl . .	l	140—141°	—18.1°	— 92.89°	s	155—156°	—29.2°	—149.86°
Isoamyl . .	s	164—165°	+ 6.4°	+ 33.74°	l	156—158°	—26.1°	—137.61°
<i>n</i> -Octyl . .	l	169—170°	—14.96°	— 85.17°	s	169—170°	—21.16°	—120.7°

Aus der Tabelle geht hervor, daß die größten Drehungsunterschiede denjenigen isomeren Salzen zukommen, welche eine verzweigte Kette enthalten. Mit zunehmendem Molekulargewicht werden die Differenzen im Drehvermögen und in den Zersetzungspunkten geringer<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 38, 596 [1905].

<sup>2)</sup> l = leichter löslich, s = schwerer löslich.

<sup>3)</sup> Es scheinen noch weitere Regelmäßigkeiten vorhanden zu sein; dieselben werden aber wohl erst hervortreten, wenn die in der homologen Reihe noch bestehenden Lücken ausgefüllt sein werden.

Für die merkwürdige schnelle Autoracemisation der aktiven Betaine läßt sich einstweilen noch keine Erklärung geben. Eine thermische Dissoziation, wie bei den optisch-aktiven Ammoniumhaloidsalzen, kann jedenfalls nicht in Betracht kommen<sup>1)</sup>. Vielleicht handelt es sich hier um eine echte Racemisation (Permutation der Radikale).

Endlich ist noch die Frage aufzuwerfen, ob Isomeriefälle der geschilderten Art auch bei Verwendung von anderen Tertiärbasen sich bemerkbar machen. Andeutungen hierfür wurden früher beim Methyl-isobutyl-benzyl-ammoniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester gefunden<sup>2)</sup>. Wir haben daher das Verhalten einiger asymmetrischer Tertiärbasen der Fettreihe gegen Jodessigsäure-menthylester geprüft; es handelte sich um folgende, bisher nicht beschriebene Amine:

Methyl-äthyl-benzyl-amin, Methyl-*n*-propyl-benzyl-amin, Äthyl-*n*-propyl-benzyl-amin, Äthyl-isopropyl-benzyl-amin, Äthyl-*n*-butyl-benzyl-amin und Äthyl-isobutyl-benzyl-amin.

Die beiden erstgenannten Basen lieferten keine festen oder kristallisierbaren Quartärsalze. Mit Äthyl-*n*-propyl-benzyl-amin hingegen entsteht das erwartete Jodid,  $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_7H_7)(CH_2 \cdot CO_2 C_{10}H_{19})N \cdot J$ , in kristallisierter Form. Auch scheinen die von der Theorie verlangten Isomeren darin vorhanden zu sein, da die einzelnen Fraktionen deutliche Unterschiede in den Zersetzungspunkten und in den Drehwerten zeigten; ein regelmäßiger Gang war aber nicht zu konstatieren, so daß von einer wirklichen Trennung Abstand genommen werden mußte. Offenbar sind die Löslichkeitsunterschiede zu gering.

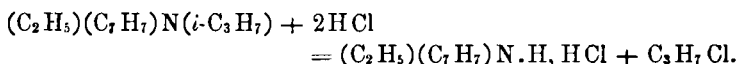
Mit Äthyl-*n*-butyl-benzyl-amin erhielten wir ebenfalls das normale Additionsprodukt in fester Form. Das Salz machte aber bei der Fraktionierung einen einheitlichen Eindruck; jedenfalls konnte ein Isomeres nicht aufgefunden werden. Mit Silberoxyd erfolgt Abspaltung von Menthol wie bei den Tetrahydroisochinolin-Derivaten; das in der Lösung enthaltene Betain war inaktiv.

Eine eigenartige abnorme Reaktion zeigten die beiden Basen mit verzweigter Kette bei der Einwirkung von Jodessigsäure-menthylester; unter Abstoßung des Isopropyl- bzw. Isobutylrestes entstand nämlich jodwasserstoffsäures Äthyl-benzyl-amin. Die verzweigten Gruppen müssen in diesen Basen — wohl aus sterischen Gründen — sehr locker an den Stickstoff geknüpft sein, denn bei dem Versuch, die salzsauren Salze darzustellen, erhält man ebenfalls unter Ab-

<sup>1)</sup> Auch der Ionenzustand kann nicht in Betracht kommen, da das bisher isolierte Betain ein sehr schlechter Leiter des Stromes ist.

<sup>2)</sup> E. und O. Wedekind, B. 41, 461 [1908].

spaltung von Isopropyl- bzw. Isobutylchlorid ein Salz des Äthylbenzylamins, z. B. entsprechend dem Schema:



Die Reaktion, welche bei der Einwirkung von Jodessigsäurementhylester zur Bildung des Äthylbenzylaminhydrojodides führt, wurde einstweilen nicht weiter untersucht.

### Experimentelles.

#### *Versuche in der Tetrahydro-isochinolin-Reihe.*

#### *N-Methyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-l-menthylester*<sup>1)</sup>.

Isokairolin erwärmt sich nach dem Vermischen mit der äquimolekularen Menge Jodessigsäure-l-menthylester so stark, daß äußere Kühlung erforderlich ist. Nach ca. 2 Stunden ist das Ganze vollständig fest und hart. Durch Umlösen aus möglichst wenig siedendem Alkohol erhält man ein farbloses, krystallinisches Pulver, dessen Zersetzungspunkt nie ganz scharf und sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist; bei mittlerer Geschwindigkeit zersetzt sich das Jodid bei 130—131°.

0.2018 g Sbst.: 0.4174 g CO<sub>2</sub>, 0.1324 g H<sub>2</sub>O. — 0.1453 g Sbst.: 0.3004 g CO<sub>2</sub>, 0.0992 g H<sub>2</sub>O. — 0.1388 g Sbst.: 0.0702 g AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 56.02, H 7.27, J 26.94.  
Gef. » 56.41, 56.38, » 7.31, 7.64, » 27.34.

Alle Versuche, dieses Salz durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in Fraktionen von verschiedenem Drehungsvermögen zu zerlegen, verliefen negativ. Zwei ziemlich weit auseinander stehende Fraktionen gaben z. B. bei der Polarisation folgende Zahlen:

0.2876 g Sbst. (1-dm-Rohr, 25 ccm Chloroform):  $\alpha = -0.35^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -30.42^\circ$  (Zersetzungspunkt 128—130°). — 0.2880 g Sbst. (1-dm-Rohr, 25 ccm Chloroform):  $\alpha = -0.36^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -31.25^\circ$  (Schmp. 130—132°).

Die höchste Drehung, die überhaupt beobachtet wurde, war  $[\alpha]_D = -32.30^\circ$ .

Die letzten Fraktionen waren stark gelblich gefärbt und eigneten sich nicht zur Untersuchung.

#### *N-Methyl-tetrahydro-isochinolinium-essigsäure-betain.*

Versetzt man eine alkoholische Lösung des eben beschriebenen Jodides unter Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd, so tritt sofort

<sup>1)</sup> Versuche von E. Wedekind.



ein intensiver Geruch nach Menthol auf. Dieses wird — nach Entfernung des Silberschlammes — durch Destillation mit Wasserdampf schnell fortgebracht und der Rückstand auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Es hinterbleibt eine schwach gefärbte Masse, die im Exsiccator scharf getrocknet wird. Sobald sie sich nicht mehr klebrig anfühlt, wird in Alkohol gelöst, mit etwas Tierkohle unter Erwärmen geschüttelt und vorsichtig mit Äther gefällt. Man erhält farblose, nicht sehr hygroskopische Kryställchen, welche sich bei 137—138° zersetzen.

0.1592 g Sbst.: 0.4091 g CO<sub>2</sub>, 0.1042 g H<sub>2</sub>O. — 0.1480 g Sbst.: 0.3802 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 70.2, H 7.3.  
Gef. » 70.1, 70.05, » 7.3, 7.35.

Dieses Betain ist stets inaktiv, ob man von dem rohen Jodid ausgeht oder von einer der mehrfach umkrystallisierten Fraktionen.

Das Betain ist in Wasser leicht löslich; es ist in wäßriger Lösung ein schlechter Leiter des elektrischen Stromes. Eine Lösung, die 1 Mol. in 20 l »Leitfähigkeitswasser« enthielt, ergab die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa = 0.000592$  bezw. die molekulare Leitfähigkeit  $\mu = 0.01184$ .

Isochinolin-jodisopropylat<sup>1)</sup>. Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen Isochinolin und Isopropyljodid liefern nach einigen Tagen einen festen, harzigen Kuchen, der, gepulvert und mit Äther gewaschen, nach dem Unlösen aus Alkohol oder Aceton feine, gelbe Krystallnadeln liefert, deren Zersetzungspunkt bei 167—169° liegt. Die Ausbeute beträgt nur 58.5%.

0.1336 g Sbst.: 0.0568 g J.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>NJ. Ber. J 42.48. Gef. J 42.52.

*N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinolin. 5.9 g Isopropylat wurden in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure hydriert. Die erhaltene Tertiärbase siedet bei 256—258° (735 mm Druck). Die Ausbeute betrug zunächst nur ca. 47%, konnte aber später durch wiederholtes Hydrieren etwas gesteigert werden.

Zur Analyse gelangte das salzsaure Salz<sup>2)</sup>.

0.1612 g Sbst.: 0.4046 g CO<sub>2</sub>, 0.1156 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NCl. Ber. C 68.09, H 8.51.  
Gef. » 68.45, » 8.00.

<sup>1)</sup> Versuche von F. Ney.

<sup>2)</sup> Die salzsauren Salze dieser Basen ließen sich durchweg besser nach dem Dennstedtschen Verfahren verbrennen, als die freien Basen.

*N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Ein Gemenge von *N*-Isopropyl-tetrahydroisochinolin (1.6 g) und Jodessigsäure-*l*-menthylester (2.96 g) wird unter sehr gelinder Wärmetönung nach einigen Stunden fest; das Salz gibt beim Umlösen aus Aceton zunächst nur ein schweres, in Äther unlösliches Öl, das aber nach mehrtägigem Stehen unter Äther zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die sich durch fraktionierte Krystallisation in ein schwer lösliches Salz vom Zersetzungspunkt 146—148° und ein leichter lösliches Salz vom Zersetzungspunkt 161—163° zerlegen ließ. Da die Ausbeute an den reinen Jodiden nur eine sehr geringe war, konnte die Analyse nur mit einem Gemenge beider Salze ausgeführt werden, da der Rest für die Polarisation der beiden Hauptfraktionen reserviert werden mußte.

0.1398 g Sbst.: 0.297 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O, 0.0356 g J.

C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 57.70, H 7.61, J 25.43.

Gef. » 57.90, » 7.87, » 25.45.

Die polarimetrischen Bestimmungen lieferten folgende Werte:

Jodid vom Zersetzungspunkt 163—164°.

0.0698 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol):  $\alpha = -0.28^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -40.12^\circ$  und  $[M]_D = -200.28^\circ$ .

Jodid vom Zersetzungspunkt 146—148°.

0.0478 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol):  $\alpha = -0.06^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -12.54^\circ$  und  $[M]_D = -62.6^\circ$ .

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zeigten die wiedergewonnenen Salze beide den gleichen Zersetzungspunkt 161—163°. Das niedrig schmelzende Salz hatte sich also in das höher schmelzende umgelagert.

*N*-Allyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die Ausbeute an *N*-Allyl-tetrahydroisochinolin (Sdp. 255—256°) ist so minimal, daß auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden mußte. Die Base wurde daher direkt mit der berechneten Menge Jodessigsäure-*l*-menthylester zusammengebracht. Die nach 1-tägigem Stehen entstandene Masse war noch schwieriger zum Krystallisieren zu bringen als das oben beschriebene Isopropylderivat; eine fraktionierte Krystallisation ließ sich daher nicht durchführen.

0.0831 g Sbst.: 0.1761 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O, 0.0215 g J.

C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 57.92, H 7.30, J 25.54.

Gef. » 57.80, » 7.64, » 25.87.

Zersetzungspunkt 138—140°.

Isochinolin-*n*-jodbutylat. Ein Gemisch äquivalenter Mengen der Komponenten erstarrt in zwei Tagen zu einer gelben, krystallinischen Masse, die, aus wenig siedendem Aceton umkrystallisiert, gelbe Nadelchen vom Zersetzungspunkt 109—110° liefert. Die Ausbeute ist befriedigend.

0.1348 g Subst.: 0.2455 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O, 0.0546 g J.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NJ. Ber. C 49.84, H 5.10, J 40.57.

Gef. » 49.60, » 5.12, » 40.50.

*N-n*-Butyl-tetrahydro-isochinolin. Das wiederholt hydrierte Jodbutylat lieferte das *N-n*-Butyl-tetrahydro-isochinolin als fast farbloses, bei 272—273° siedendes Öl. Zur Analyse gelangte wiederum das salzsaure Salz.

0.1088 g Subst.: 0.276 g CO<sub>2</sub>, 0.088 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>NCl. Ber. C 69.15, H 8.93.

Gef. » 69.19, » 9.05.

*N-n*-Butyl-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die berechneten Mengen der Komponenten geben nach ca. zwei Tagen eine äußerst zähflüssige, klebrige Masse. Beim Umlösen aus heißem Aceton scheidet sich der schwerer lösliche Anteil in perlmutterglänzenden Schuppen aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren den konstanten Zersetzungspunkt 155—156° zeigen. Aus der Mutterlauge ließ sich durch Fällen mit Äther ein leichter lösliches Salz vom Zersetzungsprodukt 140—141° gewinnen. Bei dem Versuch, es durch Umkrystallisieren von Beimengungen des isomeren Salzes zu befreien, zeigte sich, daß der größte Teil in das höher schmelzende Salz umgelagert war, von dem auch die Analyse ausgeführt wurde.

0.1147 g Subst.: 0.2453 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O, 0.0286 g J.

C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 58.45, H 7.85, J 24.74.

Gef. » 58.53, » 7.69, » 24.93.

Polarisation: Jodid vom Zersetzungspunkt 155—156°.

0.200 g Subst. (1-dm-Rohr, 200 ccm Alkohol):  $\alpha = -0.29^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -29.2^\circ$  und  $[M]_D = -149.9^\circ$ .

Jodid vom Zersetzungspunkt 140—141°.

0.100 g Subst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol):  $\alpha = -0.181^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -18.1^\circ$  und  $[M]_D = -92.9^\circ$ .

Das Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung erleidet keine zeitliche Veränderung, während in Aceton, wie sich beim Umkrystallisieren zeigte, schnell Umlagerung erfolgt.

Die Selbstverseifung mit Silberoxyd wurde mit dem höher schmelzenden Jodid ausgeführt. Um einer Autoracemisation des zu erwartenden Betains tunlichst vorzubeugen, wurde das abgespaltene Menthol nicht abdestilliert, sondern zusammen mit dem Betain — nach dem Abfiltrieren des Silberschlammes — polarisiert. Die erhaltene, stark linksdrehende Lösung zeigte indessen beim Stehen keine zeitliche Abnahme des Drehungsvermögens, woraus hervorgeht, daß das zu erwartende linksdrehende Betain — trotz der möglichst schnell ausgeführten Operationen — bereits völlige Racemisation erlitten hatte. Eine vorübergehende alkalische Reaktion konnte hier nicht konstatiert werden, ebensowenig ließ sich das Betain in festem Zustande isolieren.

Das *N*-Isobutyl-tetrahydro-isochinolin ist schwer zugänglich, da das erforderliche Jodisobutylat sehr unerquickliche Eigenschaften hat; es wurde nur festgestellt, daß man mit Jodessigsäurementhylester ein glasiges Rohprodukt erhält, das sich nur unter Verlusten reinigen läßt.

Isochinolin-jodisoamylat. Eine Mischung von Isochinolin (10 g) und käuflichem Isoamyljodid (15.4 g) erstarrt innerhalb eines Tages zu einem krystallinischen Kuchen; das umkrystallisierte Salz bildet gelbe Nadelchen vom Zersetzungspunkt 118°.

0.1147 g Sbst.: 0.0448 g J.

$C_{14}H_{18}NJ$ . Ber. J 38.81. Gef. J 39.06.

*N*-Isoamyl-tetrahydro-isochinolin, aus dem Amylat in üblicher Weise gewonnen, siedet bei 276—280° und ist schwach gelb gefärbt; es wurde in Form des salzsauren Salzes analysiert.

0.092 g Sbst.: 0.2365 g  $CO_2$ , 0.0757 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{22}NCl$ . Ber. C 70.12, H 9.25.

Gef. > 70.11, > 9.21.

*N*-Isoamyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die Vereinigung von Isoamyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäurementhylester erfolgt in einigen Stunden: die glasartige Masse wird möglichst zerkleinert, mit Äther gewaschen und aus wenig siedendem Aceton umkrystallisiert. Hierbei schieden sich zunächst geringe Mengen eines Salzes vom Zersetzungspunkt 184—185° in seidenglänzenden Blättchen ab. Die zweite Fraktion (Zersetzungspunkt 161—162°) bildete den Hauptanteil. Aus der Mutterlauge konnte endlich noch eine kleine Menge eines Salzes vom Zersetzungspunkt 152—154° gewonnen werden. Die beiden äußersten Fraktionen änderten ihren Zersetzungspunkt — auch bei wiederholtem Umkrystallisieren — nicht. Die mittlere Fraktion ließ sich dagegen — nicht ohne Mühe — in zwei weitere Anteile zerlegen, von denen der eine den Zersetzungspunkt 164—165°, der andere den Zersetzungspunkt 156—158° zeigte.

Diese beiden Jodide repräsentierten die Hauptmenge<sup>1)</sup> und gelangten zur Analyse:

Jodid vom Zersetzungspunkt 164—165°.

0.1167 g Sbst.: 0.2523 g CO<sub>2</sub>, 0.0837 g H<sub>2</sub>O, 0.0281 g J.  
 C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 59.17, H 8.03, J 24.08.  
 Gef. » 58.96, » 8.02, » 24.08.

Jodid vom Zersetzungspunkt 156—158°.

0.1184 g Sbst.: 0.0285 g J.  
 C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. J 24.08. Gef. J 24.01.

Die Polarisationen der beiden Salze führten zu folgenden Werten:

Hochschmelzendes Jodid: 0.100 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 cem Alkohol):  $\alpha = +0.064^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +6.4^\circ$  und  $[M]_D = +33.7^\circ$ .

Niedrigschmelzendes Jodid: 0.100 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 cem Alkohol):  $\alpha = -0.26^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -26.1^\circ$  und  $[M]_D = -137.6^\circ$ .

Als die Lösung des Salzes vom Zersetzungspunkt 164—165° nach viertägigem Stehen abermals untersucht wurde, zeigt sich, daß die Drehungsrichtung sich umgekehrt hatte;  $[\alpha]_D$  war =  $-21.1^\circ$ , entsprechend dem spezifischen Drehungsvermögen des Salzes vom Zersetzungspunkt 156—158°. Die stattgehabte Umlagerung bestätigte sich durch den Zersetzungspunkt (156—158°) des aus der Lösung wiedergewonnenen Salzes. Diese Umlagerung konnte auch an der ursprünglichen Fraktion II (Gemenge der beiden Isomeren vom Zersetzungspunkt 162—163°) polarimetrisch verfolgt werden.

0.1142 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 cem Alkohol) bei Beginn des Versuches:  $\alpha = -0.108^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -8.15^\circ$ ; nach 2 Stunden war  $\alpha = -0.267^\circ$

<sup>1)</sup> Die beiden anderen Salze entstanden in so minimaler Menge, daß Analysen nicht ausgeführt werden konnten. Die polarimetrischen Konstanten ließen sich aber ermitteln, und zwar hat das Salz vom Zersetzungspunkt 184—185° in Alkohol eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D = +7.9^\circ$ , während dem Salz vom Zersetzungspunkt 152—154° die Drehung  $[\alpha]_D = -24.2^\circ$  zukommt. Das Auftreten dieser beiden Salze ist auf eine aktive Verunreinigung des benutzten Amyljodides zurückzuführen, welches eine schwache Rechtsdrehung zeigte. Wahrscheinlich liegen hier zwei weitere Isomere vor, die durch das Vorhandensein eines neuen aktiven Kohlenstoffatoms zu erklären sind. Die Differenzen in den Drehungsvermögen der entsprechenden Salze sind fast dieselben; auch liegt der Drehungsunterschied in derselben Richtung, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Jodid vom Zersetzungspunkt	164—165°;	$[\alpha]_D = + 6.4^\circ$ ,
» » »	184—185°;	» = + 7.9°,
» » »	156—158°;	» = -26.1°,
» » »	152—154°;	» = -24.2°.

bezw.  $[\alpha]_D = -23.42^\circ$ . Nach weiteren zwei Stunden war die Umlagerung vollendet, denn  $\alpha$  war  $= -0.30^\circ$  bezw.  $[\alpha]_D = -26.26^\circ$ .

Die Eliminierung des Mentholrestes mittels Silberoxyd wurde mit dem niedrig schmelzenden Salze ausgeführt.

0.624 g Jodid wurden in möglichst konzentrierter methylalkoholischer Lösung mit der erforderlichen Menge Silberoxyd kurze Zeit kräftig geschüttelt. Das abfiltrierte Jodsilber wurde schnell mit kleinen Portionen warmen Methylalkohols gewaschen, mit wenig Tierkohle zur Klärung durchgeschüttelt und ohne weiteres polarisiert. Der Drehungswinkel  $\alpha$  war  $= -0.552^\circ$ , ging in 20 Minuten auf  $\alpha = -0.348^\circ$  zurück und erreichte in einer Kontrollprobe ein konstantes Minimum von  $\alpha = -0.339^\circ$ . Die Differenz von  $\alpha = -0.23^\circ$  ist also der Autoracemisation des Stickstoffs in dem Betain zuzuschreiben; dieser Komplex war also in dem ursprünglichen Salz linksdrehend. Bei der Selbstverseifung konnte hier eine vorübergehende alkalische Reaktion festgestellt werden.

Isochinolin-jod-*n*-octylat. Ein Gemisch von Isochinolin (7 g) und *n*-Octyljodid (13 g) vereinigt sich innerhalb weniger Tage zu einer gelben, krystallinischen Masse, die aus Aceton in Nadelchen vom Zersetzungspunkt  $83-85^\circ$  krystallisiert. Sie sind wesentlich heller gefärbt als die niederen Homologen, wie man denn überhaupt in dieser Reihe mit zunehmendem Gruppengewicht am Stickstoff eine immer schwächer werdende Färbung der Jodalkylate beobachten kann.

0.145 g Subst.: 0.294 g  $\text{CO}_2$ , 0.0852 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.050 g J.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NJ}$ . Ber. C 55.28, H 6.50, J 34.41.

Gef. » 55.30, » 6.53, » 34.48.

*N-n*-Octyl-tetrahydro-isochinolin, aus dem Octylat durch Hydrieren gewonnen, siedet unter 25 mm Druck zwischen  $205-210^\circ$ . Die Ausbeute an dieser Base beträgt 11 % der Theorie. Zur Analyse gelangte das salzsaure Salz.

0.1119 g Subst.: 0.2987 g  $\text{CO}_2$ , 0.0973 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{NCl}$ . Ber. C 72.45, H 10.02.

Gef. » 72.80, » 9.73.

*N-n*-Octyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die Anlagerung von Jodessigsäure-*l*-menthylester an Octyl-tetrahydroisochinolin erfordert mehrere Tage. Die erhaltene glasige Masse lieferte beim Umlösen aus wenig siedendem Aceton silberglänzende Blättchen vom Zersetzungspunkt  $169-170^\circ$ .

0.1404 g Subst.: 0.3738 g  $\text{CO}_2$ , 0.1092 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.031 g J.

$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{NJ}$ . Ber. C 61.13, H 8.50, J 22.30.

Gef. » 60.96, » 8.70, » 22.08.

Das Salz wurde systematisch fraktioniert. Die 12 Fraktionen, welche im ganzen erhalten wurden, zeigten sämtlich denselben Zersetzungspunkt, dagegen war das Rotationsvermögen verschieden. Die beiden äußersten Fraktionen ergaben folgende Zählen:

Fraktion I. 0.1512 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol):  $\alpha = -0.32^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -21.16^\circ$  und  $[M]_D = -120.7^\circ$ .

Fraktion XII. 0.1176 g Sbst. (1-dm-Rohr, 10 ccm Alkohol):  $\alpha = -1.176^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -14.96^\circ$  und  $[M]_D = -85.2^\circ$ .

Die dazwischen liegenden Fraktionen zeigten einen ziemlich gleichmäßigen Gang: Fraktion IV hatte z. B.  $[\alpha]_D = -19.36^\circ$  und Fraktion VII  $[\alpha]_D = -18.31^\circ$ .

Die Löslichkeitsunterschiede sind offenbar zu gering, um eine völlige Trennung der beiden isomeren Salze zu ermöglichen.

#### *Versuche mit aliphatischen Tertiärbasen.*

Die erforderlichen Tertiärbasen wurden durchweg aus den sekundären Aminen nach dem Verfahren von M. Scholtz<sup>1)</sup> — Einwirkung der Halogenalkyle in Gegenwart von gepulvertem Ätzkali — dargestellt.

#### Methyl-äthyl-benzyl-amin

wurde aus Äthylbenzylamin, Methyljodid und Ätzkali gewonnen; nachdem die spontane Reaktion vorüber ist, erhitzt man zweckmäßig noch ca. 1 1/2 Stdn. auf dem Wasserbade. Unverändertes sekundäres Amin wird durch Nitrosierung entfernt, worauf die Tertiärbase mit Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt wird. Methyl-äthyl-benzyl-amin siedet bei 194—196° und hat einen unangenehmen, basischen Geruch. Analysiert wurde das salzsaure Salz.

0.1484 g Sbst.: 0.3532 g CO<sub>2</sub>, 0.1162 g H<sub>2</sub>O, 0.028 g Cl.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. C 64.66, H 8.68, Cl 18.56.

Gef. » 64.91, » 8.76, » 18.87.

Methyl-äthyl-benzyl-amin und Jodessigsäure-*l*-menthylester vereinigen sich zu einem sehr zähflüssigen und klebrigen Salz, das auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Methyl-*n*-propyl-benzyl-amin, aus Methyl-benzyl-amin, *n*-Propyljodid und Ätzkali dargestellt, siedet bei 215—217°; es ist ein farbloses Öl, das mit einer Ausbeute von 74 % der Theorie gewonnen werden kann.

0.1249 g Sbst.: 0.3716 g CO<sub>2</sub>, 0.1154 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 80.91, H 10.43.

Gef. » 81.14, » 10.34.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 37, 3631 [1904].

Auch hier konnte mit Jodessigsäure-menthylester kein krystallisiertes Salz erhalten werden, obwohl Lösungsmittel und Gemische derselben vielfach variiert wurden. Auch andere Salze, wie Nitrat, Sulfat, Pikrat, Perchlorat usw., zeigten keine besseren Eigenschaften.

Äthyl-*n*-propyl-benzyl-amin, dargestellt aus Äthyl-benzylamin (10 g), *n*-Propyljodid (12.6 g) und der berechneten Menge Ätzkali durch 2-stündiges Erwärmen, siedet bei 222—225°. Die Ausbeute betrug 9.4 g = 71.7 % der Theorie.

0.1126 g Sbst.: 0.3467 g CO<sub>2</sub>, 0.1101 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 81.27, H 10.81.

Gef. » 81.55, » 10.94.

#### Äthyl-*n*-propyl-benzyl-ammoniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Ein Gemisch von Äthyl-propyl-benzyl-amin (6 g) und Jodessigsäure-*l*-menthylester (11 g) erstarrt unter geringer Wärmetönung nach wenigen Stunden zu einem festen Salz, das durch Krystallisation aus wenig siedendem Aceton in farblosen Blättchen erhalten wird, die häufig kleine, kugelige Aggregate bilden.

0.128 g Sbst.: 0.271 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O, 0.0321 g J.

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 57.48, H 8.00, J 25.35.

Gef. » 57.66, » 8.29, » 25.08.

Die fraktionierte Krystallisation aus Aceton ergab verschiedene Fraktionen, deren Zersetzungspunkte zwischen 105—122° schwankten. Auch die spezifischen Drehungen zeigten verschiedene Werte, jedoch ohne regelmäßigen Gang; Fraktion I hatte z. B.  $[\alpha]_D = -35.74^\circ$ , Fraktion II  $[\alpha]_D = -28.58^\circ$  und Fraktion VIII  $[\alpha]_D = -44.9^\circ$ . Krystallisation aus Alkohol verbesserte das Ergebnis nicht, denn die Drehungen der ersten, vorletzten und letzten Fraktion waren  $-37.24^\circ$ ,  $-27.94^\circ$  und  $-34.69^\circ$ . Zahlreiche Versuche, durch Verwendung anderer Solvenzien (Essigester, Acetessigester, Methylal, Acetylentetrachlorid usw.) eine Trennung oder doch wenigstens einen regelmäßigen Gang in den Eigenschaften der Fraktionen zu erzielen, waren vergebens. Auch der Weg über die *d*-Camphersulfonate bzw. *d*-Bromcamphersulfonate war nicht gangbar, da diese Salze nicht krystallisieren.

Äthyl-*n*-butyl-benzyl-amin, aus Äthylbenzylamin, *n*-Butyljodid und Ätzkali, siedet bei 238—240° und hat nicht mehr den intensiven, widerlichen Geruch der oben beschriebenen Basen.

Man erhält aus 10 g Äthylbenzylamin 4 g Tertiärbase.

0.1102 g Sbst.: 0.3308 g CO<sub>2</sub>, 0.1065 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 81.59, H 10.81.

Gef. » 81.87, » 11.06.



Äthyl-*n*-butyl-benzyl-ammoniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Die Komponenten geben schon innerhalb weniger Stunden ein festes, glasiges Salz unter geringer Wärmetönung. Durch Umlösen aus siedendem Aceton erhält man ein anscheinend einheitliches Produkt vom Zersetzungspunkt 131°.

$C_{25}H_{42}O_2N.J.$  Ber. C 58.22, H 8.21, J 24.64.  
Gef. » 58.21, » 8.23, » 24.69.

Die Selbstverseifung<sup>1)</sup> mit Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung führte nach dem Abtreiben des Menthols mit Wasserdampf zu einer inaktiven Lösung, aus welcher ein festes Betain nicht gewonnen werden konnte.

Äthyl-isopropyl-benzyl-amin, ist ein farbloses bei 212–215° siedendes Öl, das in einer Ausbeute von ca. 50% der Theorie aus Äthyl-benzyl-amin gewonnen werden kann. Als zur Analyse das chlorwasserstoffsäure Salz dargestellt werden sollte, zeigte sich, daß das Hydrochlorid des Äthyl-benzyl-amins entstanden war.

0.1111 g Sbst.: 0.257 g CO<sub>2</sub>, 0.087 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_9H_{14}NCl.$  Ber. C 62.94, H 8.22.  
Gef. » 63.09, » 8.76.  
 $(C_{12}H_{20}NCl.$  Ber. » 67.41, » 9.42.)

Als zur Darstellung des Äthyl-isopropyl-benzyl-ammoniumjodid-essigsäure-*l*-menthylesters die Tertiärbase mit der berechneten Menge Jodessigsäure-menthylester zusammengebracht wurde, schied sich unter starker Erwärmung fast augenblicklich ein Salz in farblosen, silberglänzenden Blättchen ab, welche der Analyse zufolge aus jodwasserstoffsäurem Äthyl-benzyl-amin bestanden:

0.1136 g Sbst.: 0.1714 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O, 0.0549 g J.  
 $C_9H_{14}NJ.$  Ber. C 41.05, H 5.36, J 48.26.  
Gef. » 41.15, » 5.37, » 48.33.

Dieses Salz wurde mit einem aus Äthyl-benzyl-amin und Jodwasserstoffsäure synthetisch gewonnenen Hydrojodid identifiziert. Beide Salze zersetzten sich bei 126°.

Äthyl-isobutyl-benzyl-amin, in der üblichen Weise dargestellt, ist ein farbloses Öl vom Sdp. 232–234°. Bei der Einwirkung von Jodessigsäure-menthylester tritt dieselbe Erscheinung ein, wie bei dem Äthyl-isopropyl-benzylamin: auch hier bildete sich jodwasserstoffsäures Äthyl-benzyl-amin vom Zersetzungspunkt 126°, den auch eine Mischprobe der beiden Salze zeigte.

0.1286 g Sbst.: 0.1949 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O, 0.062 g J.

<sup>1)</sup> Eine vorübergehende alkalische Reaktion wurde hierbei nicht beobachtet.

$C_9H_{11}NJ$ . Ber. C 41.05, H 5.36, J 48.26.  
Gef. » 41.33, » 5.42, » 48.45.

Die Untersuchung wird mit *d*- und *l*-Jodessigsäure-bornylester fortgesetzt.

Straßburg, im April 1912.

**165. Hans Fischer und E. Bartholomäus:  
Gewinnung von Phonopyrrol-carbonsäure aus Hämin.**

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 22. April 1912.)

Piloty<sup>1)</sup> hat bekanntlich die Phonopyrrol-carbonsäure neben Hämopyrrol aus Hämatoporphyrin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Es war nun von Interesse festzustellen, ob die Reduktion des Hämins in gleichem Sinne verläuft. Bei der Reduktion des Hämins bedienten wir uns des Nenckischen Verfahrens das sich ja schon bei der Gewinnung der flüchtigen Basen des Blutfarbstoffes dem Reduktionsverfahren von Piloty überlegen gezeigt hatte<sup>2)</sup>. Es gelang uns leicht, die Phonopyrrol-carbonsäure in Form ihres schön krystallisierenden Pikrats zu isolieren. Letzteres führten wir durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in die freie Phonopyrrol-carbonsäure über, ein Verfahren, das innerhalb weniger Stunden zu der sonst schwer zugänglichen Säure führt.

**Experimenteller Teil.**

20 g Hämin werden in üblicher Weise reduziert und die flüchtigen Basen sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Die Mutterlauge säuert man bis zur eben sauren Reaktion auf Kongo an und entzieht die Säure durch fünfmaliges Ausäthern der Flüssigkeit. Die Ätherextrakte werden sofort im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in Äther gelöst, filtriert und mit Pikrinsäure im Überschuß versetzt. Sofort krystallisiert das Pikrat aus. Nach einigen Stunden wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 5 g; wir glauben jedoch, daß sich die Ausbeute durch schnellere Verarbeitung noch erheblich steigern lassen wird. Durch Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol erhält man das Pikrat rein. Zersetzungspunkt 163°, nachdem vorher schon Sintern eingetreten ist.

<sup>1)</sup> A. 366, 237 [1909]; 377, 314 [1910].

<sup>2)</sup> B. 44, 3313 [1911].