

welchem man mit Salzsäure eine Phosphinbase herauslösen kann, die mit Alkalilauge wieder herausfällt, in Äther löslich ist und ein festes Chloroplatinat liefert. Diese Versuche sollen unter Verwendung von Quecksilberelektroden fortgesetzt werden, ebenso die oben erwähnten Spaltungsversuche.

Meiner ehemaligen Privatassistentin, Frl. Dr. M. von Wraugell, danke ich auch an dieser Stelle für die eifrige Hilfe, welche sie mir bei der Ausführung dieser Arbeit geleistet hat, ebenso meinem jetzigen Assistenten Hrn. Dr. W. Hörmann von Hörbach für die Erledigung einiger ergänzender Versuche.

Straßburg, im Sept. 1912, Anorg. Abt. des Chem. Univ.-Inst.

### 382. E. Wedekind: Über das *d*-Camphersulfonat des Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniums<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 1. Oktober 1912.)

Vor kurzem berichteten W. J. Pope und J. Read<sup>2)</sup> über vergebliche Versuche, die bekannte asymmetrische Ammoniumbase von Le Bel<sup>3)</sup>, das Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumhydroxyd, mit Hilfe des *d*-Camphersulfonates bzw. *d*-Brom-camphersulfonates in die optischen Komponenten zu zerlegen. Ich habe schon vor mehreren Jahren die gleichen Versuche mit dem *d*-Camphersulfonat angestellt, sie aber — eben mit Rücksicht auf das gleichfalls negative Ergebnis — nicht publiziert.

Nachdem sich aber in letzter Zeit die Fälle gehäuft haben, in denen man bei der Spaltung relativ einfach zusammengesetzter Verbindungen mit asymmetrischen Zentralatomen sehr großen Schwierigkeiten begegnet ist<sup>4)</sup>, scheint mir eine Bestätigung der Nichtspaltbarkeit der Le Belschen Base mittels des Camphersulfonates um so angebrachter zu sein, als in einigen Lehrbüchern<sup>5)</sup> immer noch die

<sup>1)</sup> 45. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom; die letzte Mitteilung s. B. 45, 1298 [1912].

<sup>2)</sup> Soc. 101, 519 [1912].

<sup>3)</sup> Vergl. C. r. 112, 724 [1891]; 129, 548 [1899].

<sup>4)</sup> Vergl. Pope und Read, Soc. 98, 794 [1908]; Perkin und Pope, Soc. 99, 1510 [1911]; E. und O. Wedekind, B. 40, 4456 [1907]; 43, 2710 [1910]; H. O. Jones, Soc. 83, 1416 [1903]; Th. F. Winmille, Soc. 101, 718 [1912] u. a.

<sup>5)</sup> Vergl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl. [1909], S. 305; Richter, Organische Chemie, Bd. I, S. 42 (11. Aufl.) [1909].

Le Belschen Angaben über die erste optisch-aktive Stickstoffverbindung wiedergegeben werden, obwohl W. Marckwald und v. Droste-Hülshoff<sup>1)</sup> die Unrichtigkeit derselben längst nachgewiesen haben.

Das Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammonium-*d*-camphersulfonat hat sich nun auch bei meinen Versuchen als einheitlich erwiesen: das wiederholt umkrystallisierte Salz zeigte lediglich die Molekulardrehung des *d*-Camphersulfonsäure-Ions.

Mit Rücksicht auf die ausführliche Mitteilung von W. J. Pope und J. Read<sup>2)</sup> kann ich mich in Bezug auf das Experimentelle kurz fassen.

Das asymmetrische Ammoniumsalz kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden; dabei muß nach den vielen Erfahrungen, die man auf diesem Gebiete gesammelt hat, ein und dasselbe Salz entstehen. Le Bel will es durch Einwirkung von Methyljodid auf Äthyl-propyl-isobutyl-amin gewonnen haben, während Marckwald die Synthese aus Methyl-äthyl-isobutyl-amin und Propyljodid bewirkte. Tatsächlich sind auch die auf beiden Wegen erhaltenen Salze identisch, wie schon aus der Arbeit von Pope und Read hervorgeht. Damit ist der hauptsächliche Einwand Le Bels gegen die Ergebnisse der Marckwaldschen Nachprüfung hinfällig geworden. Wir haben das Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumjodid ebenfalls aus Äthyl-propyl-isobutyl-amin und Methyljodid dargestellt. Ersteres wurde aus dem nach Marckwalds Angaben bereiteten Äthyl-isobutyl-amin<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Propyljodid in Gegenwart von Ätzkali dargestellt; unveränderte Sekundärbase wurde als Nitrosamin entfernt. Das Äthyl-propyl-isobutyl-amin zeigte den Sdp. 145—146° (Pope und Read geben den Siedepunkt zu 142—147° an); es liefert ein in Alkohol lösliches krystallinisches Chloroplatinat.

Die Mischung von äquivalenten Mengen Tertiärbase und Jodmethyl blieb 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das zunächst ölig ausgeschiedene Salz wird schnell fest; es schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 197° (Marckwald 196.5°, Pope und Read 195°).

Methyl-äthyl-propyl-isobutylammonium-*d*-camphersulfonat wurde aus dem Jodid durch Umsetzung mit der berechneten Menge Silbercamphersulfonat im Acetou-Essigester-Gemisch dargestellt; es

<sup>1)</sup> B. 32, 560, 3508 [1899].

<sup>2)</sup> Nach Versuchen von Hrn. G. John.

<sup>3)</sup> Die hydrolytische Spaltung des *p*-Tolylsulfonsäure-propyl-isobutyl-amides wurde nicht mittels Chlorsulfonsäure, sondern durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck bewirkt.

bildet eine farblose, krystallinische Masse und schmilzt bei 223° (Pope und Read 224—225°).

0.2078 g Sbst.: 0.1314 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. S 8.2. Gef. S 8.29.

Das Camphersulfonat wurde einer fraktionierten Krystallisation aus Essigester unterworfen. Der schwer lösliche Anteil ergab bei der Polarisation folgende Zahlen:

2.4056 g Sbst.:  $\alpha = +1.75$  (1-dm-Rohr), wonach  $[\alpha]_D = +14.55^\circ$  und  $[M]_D = +56.6^\circ$ .

Da die Molekulardrehung des *d*-Camphersulfonsäure-Ions  $+51.7^\circ$  beträgt, ist keine Spaltung eingetreten.

Straßburg, im September 1912. Chem. Institut d. Universität.

### 383. J. Houben: Über die Kondensation von Mercaptanen mit Ameisensäure zu Orthotrithio-ameisensäureestern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1912.)

Gemeinschaftlich mit K. M. L. Schultze<sup>1)</sup> teilte ich vor einiger Zeit mit, daß man Mercaptane durch einfaches Kochen mit Ameisensäure, die in einzelnen Fällen sogar wasserhaltig sein darf, in Orthotrithio-ameisensäureester der Formel CH(SR)<sub>3</sub> überführen kann. Den »kohlenstoffarmen Mercaptanen« — worunter also mindestens die beiden Anfangsglieder der Reihe verstanden werden mußten — schrieben wir die Eigenschaft zu, schon beim Stehen ihrer Ameisensäure-Lösung in solche Ester überzugehen und zeigten dies noch im einzelnen beim Methyl-mercaptan, während wir beim Äthyl-mercaptan zur Orientierung über den Einfluß des Kochens auf Schnelligkeit der Reaktion und die Ausbeute einen entsprechend abgeänderten Versuch mitteilten. Die Weglassung der von Holmberg<sup>2)</sup> bei derartigen Kondensationen für nötig gehaltenen Kondensationsmittel, Chlorwasserstoff, konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorzink, bezeichneten wir als eine entscheidende Vereinfachung, was der genannte Autor aber in einer neueren Notiz<sup>3)</sup> wenigstens für den Äthylester nicht gelten zu lassen scheint, offenbar in der Meinung, es sei in diesem Falle das Montieren eines Rückflußkühlers und mehrstündiges Kochen unerläßliche Bedingung. Das Unzutreffende dieser Ansicht hätte sich,

<sup>1)</sup> B. 44, 3235 [1911].

<sup>2)</sup> B. 40, 1741 [1907]; A. 353, 131 [1907].

<sup>3)</sup> B. 45, 364 [1912].