

Die früher¹⁾ aufgestellte Tabelle der Beziehungen der Isatinformen unter einander erfährt durch die obigen Versuche folgende Erweiterung:

Isatin-lactam	Isatin-lactim	Isatol	Isatinon	Isatinol
Methyläther ←	Methyläther in Benzol bei 200°	————— Dimethyl-isatol beim Umkry- stallisieren	→ Isatinon → Dimethyl- isatinon Dimethyl- isatinon durch Methylieren Dimethyl- isatinon ← Isatinon und Alkali Isatinon ←	→ Dimethyl- isatinol- methyläther derselbe durch Kochen mit Eisessig → Isatinol dasselbe durch Umkry- stallisieren.

60. E. Wedekind und Th. Goost: Über anomale quartäre Ammoniumsalze.

51. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1918.)

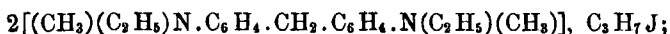
Vor einiger Zeit²⁾ haben wir in einer Arbeit über »Stereoisomerie bei Verbindungen mit zwei unter sich ungleichen asymmetrischen Stickstoffatomen« raumisomere diquartäre Salze beschrieben, deren Hauptvertreter, das Trimethylen-bis-ammonium-(methyl-phenyl-allyl)-jodid-(methyl-phenyl-benzyl)-bromid, $J(CH_2)(C_6H_5)(C_3H_5).N.(CH_2)_3.N(C_7H_7)(C_6H_5)(CH_2).Br$, aus Methyl-phenyl-allyl-[(methyl-phenyl-amino)-propyl]-ammoniumjodid und Benzylbromid entsteht.

¹⁾ B. 51, 1280 [1918].

²⁾ B. 49, 942 ff. [1916].

Es war beabsichtigt, noch andere diquartäre Ammoniumsalze von völliger Asymmetrie herzustellen, um sie auf das Vorhandensein von inaktiver Stereoisomerie prüfen zu können.

Als Ausgangsmaterial kam in erster Linie das *N,N'*-Dimethyldiäthyl-*p,p'*-diamino-diphenylmethan, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ in Betracht. Der Versuch, aus dieser Base durch Einwirkung von 1 Mol *n*-Propyljodid ähnliche Verbindungen herzustellen, führte zu unerwarteten Ergebnissen. Das Reaktionsprodukt entsprach nicht der erwarteten Formel $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_7) \cdot \text{J}$, sondern war zusammengesetzt aus zwei Molen Base und einem Mol Propyljodid:

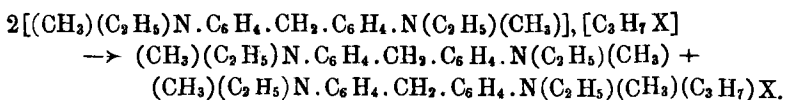


es kommt also nur ein Mol Halogenalkyl auf vier tertiäre Stickstoffatome. Ähnlich abnorm zusammengesetzte Salze erhält man ferner mit Propylbromid, Isobutyljodid und Äthyljodid; sekundäres Butyljodid wird überhaupt nicht addiert, während Methyljodid sich in normaler Weise an beide tertiären Stickstoffatome anlagert; ferner ist schon seit längerer Zeit bekannt¹⁾, daß Benzylbromid und Allyljodid mit der Base normaler Weise reagieren.

Von den anomalen Salzen wurde dasjenige aus Propyljodid — im Folgenden kurz als »anomales Jodid« bezeichnet — genauer untersucht.

Zunächst war es von Interesse festzustellen, ob sich das Jodid in Salze anderer Säuren überführen läßt, ohne daß die abnorme Zusammensetzung verloren geht. Es zeigte sich, daß nur das Perchlorat in seiner Zusammensetzung den anomalen Jodiden entspricht.

Bei allen anderen Umsetzungen trat Zerfall ein in dem Sinne, daß ein Mol. Base abgespalten wird und ein normales Aminammoniumsalz zurückbleibt, entsprechend dem Schema:



Auf diese Weise entstanden das normale Chlorid, Bromid, Nitrat und Camphersulfonat²⁾. Aus den wäßrigen Lösungen dieser Salze konnte durch Fällung mit Jodkalium das normale Jodid gewonnen werden, welches durch direkte Addition an die Ditertiärbase nicht

¹⁾ E. Fröhlich, B. 44, 1049 [1911].

²⁾ Ein Versuch, durch fraktionierte Krystallisation eine Aktivierung der zu Grunde liegenden Base zu erzielen, verlief negativ.

zu erhalten ist; es ist ebenso beständig wie das anomale Jodid. Als letzteres mit Silberoxyd umgesetzt wurde, fand sich keine anomale Ammoniumbase vor; vielmehr trat auch hier Zerfall in Ditertiärbase ein; in Essigsäure gelöst, konnte sie mittels Jodkalium in das normale Jodid (s. o.) übergeführt werden, welches sich durch direkte Addition nicht bildet.

Bemerkenswert ist aber, daß es durch eine weitere unerwartete Reaktion erhalten werden kann: wenn man nämlich das anomale Jodid in Alkohol löst und konzentriertes Ammoniakwasser zufügt, so spaltet sich ein Mol Ditertiärbase ab, welches man mit Äther oder Benzol extrahieren kann. Die zurückbleibende Lösung liefert beim Einengen das normale Jodid, welches, in Alkohol gelöst, mit berechneter Menge Ditertiärbase versetzt, wiederum in das anomale Jodid übergeht.

Von beiden Jodiden wurden Leitfähigkeitsbestimmungen in absolutem Alkohol ausgeführt: es ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede. Molekulargewichtsbestimmungen des anomalen Jodides in Aceton und Chloroform ergaben zu kleine Zahlen: es tritt bei den Siedetemperaturen der Lösungsmittel weitgehender Zerfall ein, und zwar in Aceton als Dissoziation, während in Chloroform vollkommene Zersetzung stattfindet.

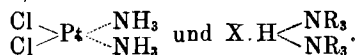
Da das anomale Jodid noch drei tertiäre Stickstoffatome enthält, wurde es auf sein Verhalten gegen reaktionsfähige Halogenalkyle geprüft, insbesondere gegen Benzylbromid: bei Verwendung äquimolekularer Mengen erfolgt, wenn auch langsam, Addition: es ergab sich, daß ungefähr die Hälfte des anomalen Salzes mit zwei Molen Benzylbromid in Reaktion getreten war; es können sogar drei Mole Benzylbromid aufgenommen werden. Danach ist anzunehmen, daß das Salz wieder in der oben angegebenen Weise zerfällt, indem das entstehende normale Jodid ein Mol Benzylbromid anlagert, während die abgespaltene Ditertiärbase ein bzw. zwei Mole Benzylbromid — je nach den Mengenverhältnissen — aufnimmt.

Ein eindeutiger experimenteller Beweis für diese Auffassung konnte leider nicht erbracht werden, da sich das Salzgemenge nicht restlos aufarbeiten ließ. Durch Überführung in die Perchlorate konnte schließlich ein einheitliches krystallisiertes Salz gefaßt werden, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{ClO}_4 \cdot (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_7) \cdot \text{ClO}_4$ entspricht.

Ein völlig asymmetrisches Salz der zugehörigen Base entsteht durch direkte Addition von Benzylbromid an das normale Jodid. Dieses Jodid-Bromid entspricht durchaus dem in unserer letzten

Mitteilung¹⁾ eingehend geschilderten Salztypus mit zwei unter sich ungleichen asymmetrischen Stickstoffatomen, welches nach der stereochemischen Theorie in zwei inaktiven Formen auftreten muß. Das war auch in dem vorliegenden Falle zu erwarten: die fraktionierte Krystallisation führte auch zu Fraktionen, deren Eigenschaften abweichend sind. Da die Unterschiede zu gering waren, um einen sicheren Schluß zu gestatten, wurden die beiden Hauptfraktionen in die Camphersulfonate übergeführt, welche zunächst Öle bildeten: das erste Salz löste sich in Aceton und Essigester schwerer als das zweite. Verwandelt man die Camphersulfonate mit überschüssiger Jodkaliumlösung in die Dijodide, so erhält man zwar in Alkohol schwer lösliche und gut umkrystallisierbare Jodide; die Zersetzungspunkte derselben sind aber unscharf und von der Art des Erhitzens besonders abhängig. Unter gleichen Bedingungen schmilzt die erste Fraktion 4—5° höher als die zweite, während die Mischprobs etwa 1° tiefer schmilzt als das niedriger schmelzende Salz. Das Vorliegen eines weiteren Paares von Raumisomeren mit zwei unter sich ungleichen asymmetrischen Stickstoffatomen ist somit wahrscheinlich, aus den angedeuteten Gründen aber nicht absolut sicher zu beweisen, zumal auch die Salze anderer Säuren (Pikrinsäure, Perchlorsäure usw.) keine besseren Eigenschaften aufwiesen.

Bildung und Verhalten der besprochenen anomalen Ammoniumsalze erfordern noch eine kurze theoretische Erörterung. Zunächst ist zu bemerken, daß ähnlich abnorm zusammengesetzte Salze bereits von Graebe und Caro²⁾ bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Acridin beobachtet wurden, wobei zwei Quartärsalze entstehen, von denen das eine das normale ist, während das zweite aus 1 Mol Jodäthyl und 2 Mol Acridin zusammengesetzt ist; dieses anomale Salz ist das beständigere. Graebe und Caro scheinen dasselbe nicht näher untersucht zu haben. Eine größere Zahl anomaler Ammoniumsalze hat Werner³⁾ zusammengestellt; sie sind durch Anlagerung von zwei und mehr Aminen an Halogenwasserstoffsäuren entstanden. Werner stellt diesen Typ den komplexen Metallammoniakverbindungen an die Seite, z. B.



Solche Verbindungen tertiären Charakters sind offenbar mit dem anomalen Acridin-jodmethylat, sowie mit den hier beschriebenen anomalen Ammoniumjodiden nicht ohne weiteres vergleichbar.

¹⁾ E. Wedekind und Th. Goost, B. 49, 942 ff. [1916].

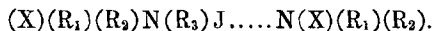
²⁾ A. 158, 274. ³⁾ B. 36, 147 [1903].

Eine Anschauung über die Konstitution der anomalen Jodide kann man auf Grund der Theorie der Restvalenzen unschwer gewinnen. Unabhängig von jeder Vorstellung über die Konfiguration des Stickstoffs in den quartären Ammoniumsalzen beruht offenbar die Existenz der anomalen Salze einesteils auf dem erheblichen Restvalenzbetrag des Jod-Ions, welchem nur noch dasjenige des Perchlorat-Ions¹⁾ an die Seite gestellt werden kann; Salze mit anderen Anionen zerfallen schon im Augenblick der Umsetzung. Instrukтив ist besonders das Verhalten des anomalen Jodides gegen Ammoniak, welches die Restvalenz des Jodes so vollkommen neutralisiert — ohne selbst eine faßbare Verbindung einzugehen —, daß das zweite Mol Base aus dem Gefüge des Salzmoleküls ohne weiteres herausfällt. Bei Ausschluß bezw. Entfernung des Ammoniaks treten dagegen die Bestandteile (normales Jodid und Ditertiärbase) ohne weiteres wieder zu dem Komplex zusammen.

Auf der anderen Seite ist es der Restvalenzbetrag des Stickstoffs der Ditertiärbase, welcher dieser die Bindung an die disponiblen Nebenvalenzen des Jodes ermöglicht. Eine Komplikation der Formulierung entsteht im vorliegenden Falle lediglich dadurch, daß die zu Grunde liegende Base



zweisäurig ist; man betrachtet nun zweckmäßig den eingeklammerten Teil des Moleküls als einfaches organisches Radikal für sich: tatsächlich reagiert der darin enthaltene tertiäre Stickstoff nur mit den stärksten Halogenalkylen (Benzylhalogenid, Allyljodid und Methyljodid). Bezeichnet man zwecks Vereinfachung der Gesamtformel den in Klammern gesetzten Teil mit X und die Alkylreste mit R₁, R₂ und R₃, so gelangt man zu folgendem allgemeinem Schema:



Für die ursprüngliche, in dieser Arbeit gemachte Beobachtung der direkten Bildung der anomalen Jodide wird man anzunehmen haben, daß zunächst die normalen Amin-ammoniumsalze entstehen, welche sofort noch unveränderte Ditertiärbase an sich ziehen unter Erzeugung der anomalen Salze. Für die schnelle Folge dieses zweiten Vorganges spricht auch der schon oben erwähnte Umstand, daß durch Änderung der Mischungsverhältnisse von Base und Alkyljodid im Sinne der analytischen Zusammensetzung des Réaktionsproduktes eine Erhöhung der Ausbeute nicht eintritt.

¹⁾ Vgl. die Charakterisierung schwacher Basen durch Perchlorsäure, K. A. Hofmann, B. 42, 4856 [1909].

Es ist augenscheinlich, daß in den Komponenten der anomalen Jodide, die bisher isoliert wurden, gerade jene a priori schwer vor auszusehenden Restvalenzbeträge vorkommen, welche ungefähr auf einander abgestimmt sind und die relative Stabilität dieser Salze ermöglichen; von Seiten der Anionen ist es das restvalenzreiche Jodion, von den organischen Resten sind die langsam addierenden wie Äthyl, Propyl und Isobutyl maßgebend, da die energisch reagierenden Radikale, wie Methyl, Benzyl und Allyl nicht nur keine Andeutung von anomaler Salzbildung zeigen, sondern durchweg nicht einmal die normalen Amin-ammoniumsalze, sondern direkt diquartäre Ammoniumsalze bilden. Mitbestimmend für die relative Beständigkeit dieses Typs von abnorm zusammengesetzten quartären Ammoniumsalzen dürfte — im Gegensatz zu dem wenig stabilen abnormen Acridin-jodäthylat von Graebe und Caro (s. o.) — der ungesättigte Charakter der zu Grunde liegenden Ditertiärbase sein, welcher ja z. T. auch noch in dem primären Amin-ammoniumsalz $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Alk.}) \cdot \text{J}$ erhalten ist; dem Amin-Stickstoff des Moleküls entstammt ein Teil der Restvalenz.

Es ist beabsichtigt, die Untersuchungen über anomale quartäre Ammoniumsalze später nach verschiedenen Richtungen hin wieder aufzunehmen.

Versuche.

N,N'-Dimethyl-diäthyl-*p,p'*-diamino-diphenyl-methan und Propyljodid (*→*anomales Propylammoniumjodid^{*}).

5 g Base¹⁾ und 3 g *n*-Propyljodid lösten sich beim Zusammenreiben unter Abkühlung auf; nach einigen Stunden waren die ersten Kryställchen zu beobachten; aber erst nach 3 Wochen war alles erstarrt. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 153°.

0.2779 g Sbst.: 0.6841 g CO₂, 0.2025 g H₂O. — 0.2586 g Sbst.: 0.0848 g AgJ. — 0.3115 g Sbst.: 21 ccm N.

C₂₂H₃₂N₂J. Ber. C 53.36, H 7.37, J 28.07, N 6.20.

C₄₁H₅₉N₄J. Ber. C 66.94, H 8.11, J 17.29, N 7.66.

Gef. *»* 67.14, *»* 8.15, *»* 17.72, *»* 7.67.

Entsprechend der gefundenen Zusammensetzung wurden bei weiteren Versuchen zwei Mole Base und ein Mol Jodid zusammengebracht; jedoch wurden die Ausbeuten sichtlich geringer. Es wurden

¹⁾ Emil Froehlich, B. 44, 1059 [1911]. Die nach Vorschrift hergestellte Base wurde vor der Verwendung analysiert und rein befunden.

deswegen zwei vergleichende Versuche a und b unter gleichen Bedingungen angestellt:

- a) 3 g Base (2 Mol) + 1.8 g Propyljodid (2 Mol),
 b) 3 g Base (2 Mol) + 0.9 g Propyljodid (1 Mol).

Nach 3 Wochen war alles fest, ohne daß der Geruch nach Propyljodid ganz verschwunden war. Nach dem Zerreiben und erschöpfenden Extrahieren mit Äther wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Versuch a) ergab 2.6 g, Versuch b) 1.35 g Jodid statt der berechneten 3.9 g. Entsprechend bessere Ausbeuten erhält man bei weiterer Steigerung der Konzentration des Propyljodides: bei Verwendung von 3 Molen lieferten 3 g Base 3.4 g Jodid, während mit 4 Molen 3.6 g entstanden; hierzu waren allerdings bei Zimmertemperatur 2 Monate erforderlich¹⁾. Durch Erwärmen wird die Additionsgeschwindigkeit sehr beschleunigt. 5 g Base (1 Mol) und 3 g Propyljodid (1 Mol) werden 3 Stdn. im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt: Es war alles erstarrt und zwar zu einer unteren glasigen und oberen krystallinischen Schicht; beide wurden mechanisch getrennt und wiederholt umkrystallisiert; sie erwiesen sich als identisch.

0.1648 g Sbst.: 0.0288 g J. — 0.1500 g Sbst.: 0.0254 g J.
 $C_{41}H_{59}N_4J$. Ber. J 17.29. Gef. J 17.48, 16.93.

Irgend eine Andeutung für das Auftreten des normalen Jodides wurde bei keinem Versuch gefunden.

Die Löslichkeit in heißem Alkohol ist beträchtlich, bei 25° dagegen lösen 100 ccm Äthylalkohol nur etwa 2 g. Aceton löst noch schwieriger, Chloroform sehr leicht. Die alkoholische Lösung des Rohproduktes wird an der Luft intensiv blau: der gebildete Farbstoff läßt sich durch Umkrystallisieren mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht entfernen.

Zu bemerken ist noch, daß das Salz durch Behandeln mit Solvenzien, in denen es schwer oder unlöslich ist, wie Äther, Benzol, Ligroin, ebenso durch heißes Wasser keine Veränderung erleidet.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen des anomalen Jodids.

In Aceton.

I. Reihe			II. Reihe			III. Reihe		
c	d	M. G.	c	d	M. G.	c	d	M. G.
2.081°/o	0.06°	576	3.835°/o	0.21°	383	1.53°/o	0.11°	232
1.722°/o	0.055°	523	3.009°/o	0.135°	372	1.422°/o	0.105°	226
1.516°/o	0.05°	506	2.569°/o	0.128°	335			
1.213°/o	0.08°	253	2.135°/o	0.128°	279			

berechnetes Molekulargewicht 735.

¹⁾ Es wurden auch Additionen in alkoholischer Lösung ausgeführt, wobei schöne große Krystalle entstanden; in ätherischer Lösung ist die Ausbeute sehr schlecht.

Obwohl die gefundenen Molgewichte zu klein sind, also auf Zerfall hinweisen, konnte aus den acetonischen Lösungen das Salz unverändert zurückgewonnen werden. (0.7 g aus 0.88 g, Schmp. 152°)

In Chloroform.					
I. Reihe			II. Reihe		
c	d	M. G.	c	d	M. G.
2.10 %	0.19°	422	1.74 ^o / _o	0.141°	451
1.80 %	0.131°	503	1.01 ^o / _o	0.068°	543
1.49 %	0.146°	373	0.80 ^o / _o	0.068°	433
			0.67 ^o / _o	0.088°	277

Die chloroformische Lösung wurde bald gelbgrün. Auch das Heizchloroform war blaugrün gefärbt, allmählich ging dieser Farbton in den des Eisensulfats über. Das Salz war ganz zersetzt; es konnte nicht zurückgewonnen werden.

Danach tritt in siedendem Aceton weitgehende Dissoziation ein, und zwar in niederen Konzentrationen über die erste Stufe — Abspaltung von Ditertiärbase — hinaus (Molgewicht des normalen Jodids 452), während in siedendem Chloroform der Zerfall infolge gänzlicher Zersetzung der Spaltprodukte nicht mehr reversibel ist.

Versuch zur Umwandlung in das Chlorid. Eine methylalkoholische Lösung des anomalen Jodides wurde 4 Stdn. mit feuchtem Chlorsilber geschüttelt, worauf zur vollständigen Lösung schwach erwärmt und filtriert wurde: beim Einengen fiel zunächst ein Öl aus, das durch vorsichtiges Umlösen aus verdünntem Alkohol in farbigen Nadeln vom Schmp. 39° erhalten werden kann, die mit dem Ausgangsmaterial, dem *N,N'*-Dimethyl-diäthyl-*p,p'*-diamino-diphenylmethan identifiziert werden konnten:

0.2268 g Sbst.: 0.6708 g CO₂, 0.1849 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 0.5599 g CO₂, 0.1550 g H₂O.

C₁₉H₂₆N₂. Ber. C 80.85, H 9.22.
Gef. > 80.66, 81.22, • 9.12, 9.22.

Die Filtrate wurden durch Ausäthern von den letzten Resten der Ditertiärbase befreit und dann eingeengt: der nicht krystallisierbare Rückstand war chlorhaltig und lieferte in wässriger Lösung durch Fällung mit Jodkalium ein Öl, welches aus alkoholischer Lösung krystallisierte und sich als das normale Jodid erwies:

0.1457 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0998 g H₂O.

C₂₂H₃₂N₂J. Ber. C 58.36, H 7.37.
Gef. > 58.25, • 7.66.

Einwirkung von Silberoxyd. Die durch Schütteln der alkoholischen Lösung des anomalen Jodids mit Silberoxyd gewonnene Base behält ihre alkalische Reaktion auch nach mehrstündigem

Kochen und tagelangem Stehen. Wird die filtrierte Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt und mit Eis gekühlt, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem Ausgangsmaterial, der Ditertiärbase, erwies; die Menge entsprach ungefähr der Hälfte der im anomalen Jodid enthaltenen ditertiären Base. Das ausgeätherte und eingeeengte Filtrat zeigte durchaus das Verhalten der quartären Ammoniumbasen; die obige Base wurde in Essigsäure gelöst und mit Jodkalium in das leicht krystallisierende normale Jodid (s. o.) übergeführt.

0.1097 g Sbst.: 0.2342 g CO₂, 0.0753 g H₂O, 0.0306 g J.

C₂₂H₃₃N₂J. Ber. C 58.36, H 7.37, J 28.07.

Gef. » 58.23, » 7.67, » 27.90.

Anomales Perchlorat. Aus 1.4 g Silbernitrat dargestelltes Silberoxyd wurde in konz. Perchlorsäure gelöst und mit einer Auflösung von 5 g des anomalen Jodids in warmem Methylalkohol versetzt; es tritt sofort Blaufärbung ein. Durch starkes Kühlen des eingeeengten Filtrats schieden sich gefärbte Krystalle ab, die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol aufhellten, ohne daß es gelang, die letzten Spuren einer rötlichen Färbung zu entfernen. Schmp. 133.5°. Der Chlorgehalt beweist das Vorliegen eines anomalen Salzes:

0.2829 g Sbst.: 0.0577 g Ag Cl.

C₄₁H₅₉N₄ClO₄. Ber. Cl 5.01. Gef. Cl 5.04.

Umsetzung mit Silbernitrat. 5 g anomales Jodid — in warmem Alkohol gelöst — wurden mit 1.2 g Silbernitrat in konz. wäßriger Lösung versetzt; auch hier trat Blaufärbung ein. Das in der Lösung neben der abgespaltenen Ditertiärbase enthaltene normale Nitrat krystallisiert sehr schlecht. Analysenreine, aber noch bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp. 155.5° wurden schließlich erhalten, als die mäßig konzentrierte Lösung — durch eine Kältemischung stark gekühlt — vorsichtig mit kaltem Äther überschichtet wurde.

0.2174 g Sbst.: 0.5415 g CO₂, 0.1682 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 19.4 ccm N (1.113 mg).

C₂₂H₃₃N₃O₃. Ber. C 68.15, H 8.61, N 10.85.

Gef. » 67.93, » 8.66, » 10.90.

Der nach dem Verdampfen der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge verbleibende Rückstand wurde aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert und erwies sich wiederum als Ditertiärbase. Durch Umsetzung des normalen Nitrates mit konzentrierter Jodkaliumlösung erhält man Kryställchen, die anfänglich farblos sind, sich aber bald braun färben. Es liegt wieder das normale Jodid (Methyl-äthyl-

propyl-[(methyl-äthyl-amino)-diphenylmethan]-ammoniumjodid) vom Schmp. 158° vor.

0.0933 g Sbst.: 0.2002 g CO₂, 0.0605 g H₂O, 0.0264 g J.

C₂₂H₃₃N₂J. Ber. C 58.36, H 7.37, J 28.07.

Gef. » 58.52, » 7.25, » 28.29.

Umsetzung mit Bromsilber. 7 g anomales Jodid wurden in alkoholischer Lösung 20 Stunden lang mit überschüssigem Bromsilber geschüttelt. Auch hier hatte sich die Lösung blau gefärbt; nach dem Filtrieren und Einengen im Vakuum schieden sich feine Nadeln aus, die sich als Ditertiärbase erwiesen (2 g statt der theoretisch zu erwartenden 2.6 g). Der ätherunlösliche ölige Rückstand, welcher das normale Bromid darstellen mußte, war nicht zum Krystallisieren zu bringen; er wurde daher in der schon beschriebenen Art in das normale Jodid übergeführt.

0.1218 g Sbst.: 0.2596 g CO₂, 0.0843 g H₂O, 0.0339 g J.

C₂₂H₃₃N₂J. Ber. C 58.36, H 7.37, J 28.07.

Gef. » 58.13, » 7.74, » 27.83.

Einwirkung von Ammoniak.

In eine Lösung von 10 g anomalem Jodid in 45 g Methylalkohol wird bis zur Sättigung Ammoniak eingeleitet, worauf noch konzentriertes wäßriges Ammoniak zugegeben wurde; dann wurde ausgeäthert. Das Einleiten von Ammoniak und das Ausäthern wurde wiederholt, bis der Äther ohne wesentlichen Rückstand verdunstete; die verbleibende Lösung wurde filtriert und im Exsiccator über Ätzkali eingengt; der Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 158.5° und erwies sich als normales Jodid:

0.1343 g Sbst.: 0.0288 g CO₂, 0.0924 g H₂O, 0.0376 g J. — 0.2824 g Sbst.: 15.2 ccm N (1.159 mg).

C₂₂H₃₃N₂J. Ber. C 58.36, H 7.37, J 28.07, N 6.20.

Gef. » 58.42, » 7.80, » 28.00, » 6.24.

Die ditertiäre Base fand sich in den ätherischen Auszügen neben geringen Mengen von verschlepptem anomalem Jodid; sie zeigte wieder den Schmp. 38°.

0.2387 g Sbst.: 0.740 g CO₂, 0.1949 g H₂O.

C₁₉H₂₆N₂. Ber. C 80.85, H 9.22.

Gef. » 80.44, » 9.13.

Statt mit Äther extrahiert man vorteilhafter mit Benzol oder Ligroin, in welchen die Jodide absolut unlöslich sind. Aus den verarbeiteten 10 g anomalen Jodids wurden gewonnen: 3.6 g Ditertiärbase (statt der berechneten 3.8 g) und 3.8 g normales Jodid.

Daß in Abwesenheit von Ammoniak umgekehrt das anomale Jodid aus dem normalen Salz und der Ditertiärbase entstehen kann,

geht aus folgendem Versuch hervor: Äquimolare Mengen Jodid (1 g) und Base (0.6 g) wurden in der eben genügenden Menge Methylalkohol gelöst: nach 24 Stunden hatten sich 1.2 g Krystalle abgesetzt, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als anomales Jodid (Schmp. 149°) erwiesen¹⁾:

0.1470 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.1081 g H₂O, 0.0258 g J.

C₄₁H₅₉N₄J. Ber. C 66.94, H 8.11, J 17.29.

Gef. > 66.61, > 8.23, > 17.55.

Umsetzung mit *d*-campher-sulfonsaurem Silber.

Berechnete Mengen anomales Jodid und Silber-*d*-camphersulfonat, in alkoholischer Lösung geschüttelt, lieferten nach dem Filtrieren und Verdunsten einen blau gefärbten Rückstand, aus welchem mit Äther wiederum die abgespaltene Diteriärbase extrahiert werden konnte. Der unlöliche Anteil erstarrte im Exsiccator zu einem Krystallkuchen, welcher aus Aceton fraktioniert wurde. Die nochmals umkrystallisierte erste Fraktion ergab beim Polarisieren folgende Zahlen:

0.1774 g Sbst.: $\alpha = + 0.19^{\circ}$ (10 ccm Wasser, 1-dcm-Rohr), wonach $[M]_D = + 59.72^{\circ}$.

0.1307 g Sbst.: $\alpha = + 0.13^{\circ}$ (10 ccm Wasser, 1-dcm-Rohr), wonach $[M]_D = + 55.46^{\circ}$.

Die Differenzen gegenüber der Molekulardrehung des Anions ($[M]_D = + 51,7^{\circ}$) sind zu gering, um einen Schluß auf erfolgte Spaltung zu gestatten. Die erste Fraktion ließ sich durch Jodkalium in das normale Jodid überführen:

0.1465 g Sbst.: 0.0411 g J.

C₂₂H₃₃N₂J. Ber. J 28.07. Gef. J 28.05.

Einwirkung von Benzylbromid.

Zunächst wurden äquimolekulare Mengen Jodid (4 g) und Benzylbromid (0.9 g) zusammengerieben. Nach einem Tag wurde in warmem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen fielen 1.7 g Krystalle aus, die nach Schmelzpunkt (150°), Mischprobe (150°) und Analyse identisch waren mit dem anomalen Jodid. Es hat also ein Molekül anomales Jodid mit zwei Molekülen Benzylbromid reagiert, wodurch die Hälfte des angewandten anomalen Jodids unverändert geblieben war. Bei einem zweiten Versuch wurde die doppelte Menge Benzylbromid angewandt²⁾. Der Benzylbromid-Geruch war nach drei Stunden ver-

¹⁾ Das verwendete normale Jodid schmolz bei 153°.

²⁾ Bei einem dritten Versuch zeigte sich, daß der Benzylbromid-Geruch auch verschwand, wenn drei Moleküle Benzylbromid und ein Molekül anomales Jodid gemischt wurden.

schwunden. Das Additionsprodukt wurde in warmem Alkohol gelöst, lieferte aber beim Abkühlen und Einengen keine Krystalle, sondern ein Öl. Dasselbe geschah mit der Mutterlauge des ersten Versuchs. Der Sirup ließ sich durch Aceton in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Der unlösliche Anteil, in Alkohol gelöst, erstarrte im Exsiccator zu einem Glas. Dieses löste sich in Eisessig, Wasser, verdünnten Säuren, Ameisensäure, nicht in Aceton, Essigester, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Aus diesen Lösungs- und Fällungsmitteln konnten aber keine Krystalle erhalten werden. Erfolgrlos waren auch Impfversuche mit Krystallen aus dem normalen Jodid und Benzylbromid (siehe unten). Durch Lösen in Wasser und Zusatz von Jodkalium wurde ein Öl erhalten, das aber auch nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Schließlich gelang die Gewinnung eines krystallinischen Perchlorates, das aus viel Alkohol in Krystallen vom Schmp. 221° herauskommt: es erwies sich als das Diphenylmethan-bis-ammonium-[methyl-äthyl-propyl-perchlorat] [methyl-äthyl-benzyl-perchlorat].

0.1960 g Sbst.: 0.890 g AgCl.

$C_{29}H_{40}N_2Cl_2O_8$. Ber. Cl 11.52. Gef. Cl 11.23.

Aus dem acetonlöslichen Anteil ließ sich nichts Krystallisierbares gewinnen.

Diphenylmethan-bis-ammonium-[methyl-äthyl-propyl-jodid]-[methyl-äthyl-benzyl-bromid] entsteht durch Addition von Benzylbromid an normales Jodid in verhältnismäßig kurzer Zeit; da es nur schwierig zum Krystallisieren zu bringen ist, wurde es in das Perchlorat übergeführt, das sich als identisch mit dem oben beschriebenen Perchlorat erwies; es schmilzt ebenfalls bei 221° .

0.2360 g Sbst.: 0.1098 g AgCl.

$C_{29}H_{40}N_2Cl_2O_8$. Ber. Cl 11.52. Gef. Cl 11.50.

Um das theoretisch zu erwartende Isomere zu finden, wurde das Rohsalz der fraktionierten Krystallisation unterworfen; die ersten vier krystallinen Fraktionen erwiesen sich als identisch, die letzte Fraktion war amorph. Da mit ihr nichts anzufangen war, wurden die Versuche zur Gewinnung eines festen Jodid-Bromides fortgesetzt, die schließlich zu zwei krystallinischen Hauptfraktionen führten; die erste war durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet: 100 ccm Äthylalkohol bzw. Methylalkohol lösten bei gewöhnlicher Temperatur nur 0.2 g bzw. 1.6 g. Der Zersetzungspunkt lag unscharf bei 175° (beginnende Zersetzung schon von 165° ab). Die zweite Fraktion war nur teilweise fest. Da sich beide Fraktionen zur weiteren Untersuchung nicht zu eignen schienen, wurden sie in bekannter Weise in die *d*-Campfersulfonate übergeführt.

Das aus der ersten Fraktion gewonnene amorphe Salz ließ sich trotz aller darauf verwendeten Mühe nicht krystallisiert erhalten, da immer wieder Verschmierung eintrat. Es wurde daher mit Jodkalium in das Dijodid übergeführt, welches zunächst zwar auch ein bräunliches Öl war, dann aber aus viel Alkohol in schönen Kryställchen vom Schmp. 187° isoliert werden konnte.

0.1491 g Sbst.: 0.0562 g J. — 0.1058 g Sbst.: 0.2010 g CO_2 , 0.0529 g H_2O , 0.0403 g J.

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. C 51.91, H 5.97, J 37.88.

Gef. » 51.81, » 5.60, » 38.09.

Das aus der zweiten Fraktion gewonnene Campher-sulfonat war ebenfalls amorph, löste sich aber relativ leicht in Aceton bis auf einen farblosen krystallisierten Rückstand, der sehr hoch schmilzt und optisch-aktiv war¹⁾. Der acetonlösliche Anteil krystallisierte ebenso schlecht, wie das Camphersulfonat aus der ersten Fraktion; es wurde daher ebenfalls in das Dijodid übergeführt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren unscharf bei 182° (also 5° tiefer als das Jodid aus der ersten Fraktion) schmolz. Die Mischprobe beider Salze schmolz bei 181° .

0.1428 g Sbst.: 0.2722 g CO_2 , 0.0820 g H_2O , 0.0541 g J.

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. C 51.91, H 5.97, J 37.88.

Gef. » 51.99, » 6.42, » 37.89.

Beide Dijodide wurden noch in die *d*-Bromcampher-sulfonate und Pikrate übergeführt, die aber ebenfalls amorph waren. Endlich wurden beide Fraktionen in die gut krystallisierenden Perchlorate verwandelt, um aus deren Schmelzpunkten einen weiteren Anhaltspunkt für die erwartete Isomerie zu erhalten. Die Differenzen waren aber gering und trotz gleichzeitigen Erhitzens nicht genau zu reproduzieren: der größte Unterschied, der beobachtet wurde, betrug 3° (Schmp. der Fraktion I 225° , der Fraktion II 222° , der Mischprobe 221°).

Propylbromid und

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

Die Additions geschwindigkeit ist sehr gering: 2.8 g Base und 1 g *n*-Propylbromid blieben zwei Monate im verschlossenen Gefäß stehen; häufiges Erwärmen auf 50 – 60° verbesserte die Ausbeute nicht. Nach Entfernung der unveränderten Komponenten durch Waschen mit Äther hinterblieb ein amorpher Rückstand, der nicht krystallisieren wollte; er wurde dabei in das Jodid verwandelt, das sich als anomales Jodid erwies:

$\text{C}_{41}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{J}$. Ber. J 17.29. Gef. J 17.60.

¹⁾ Die Natur dieser Verbindung wurde nicht weiter aufgeklärt.

Dieser Befund ist auffallend, weil das anomale Jodid in Berührung mit Bromsilber Zerfall erleidet (s. o.).

Äthyljodid und

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

Ein Gemisch von 2.8 g Base und 1.5 g Jodäthyl erstarrt innerhalb 24 Stunden zu einem Krystallmagma, das aus Alkohol-Äther leicht umkrystallisiert werden kann. Die Ausbeute beträgt 2.2 g. Schmp. 144–145°.

0.1445 g Sbst.: 0.0259 g J. — 0.1425 g Sbst.: 0.0247 g J.

$C_{40}H_{57}N_4J$. Ber. J 17.62. Gef. J 17.89, 17.34.

Da das normale Additionsprodukt 28.98% Jod verlangen würde, so liegt ein anomales Jodid vor.

Isobutyljodid und

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

2.8 g Base werden mit 1.9 g Isobutyljodid gemischt zwei Monate sich selbst überlassen; die Addition war auch dann noch ziemlich unvollständig. Das nach der üblichen Reinigung erhaltene Salz ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und zeigte den Schmp. 140–141°.

0.1030 g Sbst.: 0.0175 g J. — 0.1127 g Sbst.: 0.0189 g J.

$C_{42}H_{61}N_4J$. Ber. J 16.97. Gef. J 16.94, 16.77.

Für das normale Additionsprodukt berechnen sich 27.23% Jod; es liegt also wieder ein anomales Jodid vor.

Diphenylmethan-*p,p'*-bis-[dimethyl-äthyl-ammonium-jodid].

Ein Gemisch von 2.8 g *N,N'*-Dimethyl-diäthyl-*p,p'*-diamino-diphenylmethan und 1.4 g Jodmethyl erstarrt nach einer Stunde. Nach dem Lösen in Methylalkohol und vorsichtigem Fällen mit Aceton erhält man 1.9 g farblose Nadeln, die sich an der Luft zunächst gelb färben, aber ihre Farbe bald von selbst verlieren. Schmp. 203°.

$C_{21}H_{32}N_2J_2$. Ber. J 44.86. Gef. J 44.67, 44.47.

Hier ist also das normale diquartäre Ammoniumsalz entstanden.

Aus den Krystallisationsmutterlaugen fiel mit Äther noch ein Öl aus, welches in konzentriert-alkoholischer Lösung nicht mehr durch Aceton, sondern nur durch Äther in feinen Kryställchen gefällt würde; von einer weiteren Untersuchung dieses Anteils mußte abgesehen werden.

Straßburg, im Oktober 1918.

Berichtigung.

Jahrgang 51, Heft 17 (Festschrift), S. 201, linke Spalte kommt Zeile 15–18 in Fortfall.