

Nr.		Akt. in Skalent./min		Akt. von Pb <sup>IV</sup> in % d. Akt. von Pb <sup>II</sup>
		Pb <sup>IV</sup>	Pb <sup>II</sup>	
1	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zerlegt mit verd. HNO <sub>3</sub> . . . . .	32	31	103
2	Plumbit-Plumbat, mit Ba(OH) <sub>2</sub> sofort getrennt . . . . .	0.5	60	0.8
3	Plumbit-Plumbat, mit Ba(OH) <sub>2</sub> nach 3 Wochen getrennt . . . . .	1.33	60	2.2
4	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , gelöst in 12-n. Lauge, Pb <sup>IV</sup> und Pb <sup>II</sup> mit Ba(OH) <sub>2</sub> getrennt . . . . .	1.6	60	2.7
5	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , gelöst in 12-n. Lauge, Pb <sup>IV</sup> und Pb <sup>I</sup> durch doppelte Fällung mit Ba(OH) <sub>2</sub> getrennt . . . . .	0.8	60	1.3

Wir benützen die Gelegenheit, um auch hier Hrn. Prof. Hönigschmid für das liebenswürdige Entgegenkommen unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

**344. Jakob Meisenheimer, Luise Angermann, Oskar Finn<sup>1)</sup> und Erich Vieweg<sup>2)</sup>: Versuche zur Darstellung optisch-aktiver Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs. (VI. Mitteilung<sup>3)</sup> zur Stereochemie des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs.)**

[Aus den chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin u. d. Universitäten Greifswald u. Tübingen.]

(Eingegangen am 25. August 1924.)

Die Frage nach der Existenz stereoisomerer Verbindungen des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten<sup>4)</sup> bejahend beantwortet worden. In keinem Falle aber ist es bisher gelungen, eine solche Verbindung des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs in optisch aktiver Form zu gewinnen, sondern das Vorhandensein eines „asymmetrischen“ Stickstoffatoms ist immer nur daraus gefolgert worden, daß der betreffende Stoff in einer größeren Zahl von Isomeren auftrat, als bei Nichtannahme eines asymmetrischen Stickstoffatoms zu erwarten war. Es ist klar, daß diese Art der Lösung keine endgültige Entscheidung des Problems bedeutet, da es sehr schwierig ist, jede Möglichkeit einer anderen Ursache der Isomerie auszuschließen.

Erfolglose Versuche, unsymmetrisch substituierte Ammoniak-Abkömmlinge in optische Antipoden zu spalten, sind wiederholt beschrieben worden; die Mehrzahl von ihnen ist für die Beurteilung der Frage belanglos, weil sie nicht mit tertiären, sondern mit sekundären Aminen angestellt sind, nämlich mit Äthyl-benzyl-amin<sup>5)</sup>, Benzyl-hydroxylamin<sup>6)</sup>, *N*-Methyl-ani-

<sup>1)</sup> vergl. Dissertation von Oskar Finn, Berlin 1913.

<sup>2)</sup> vergl. Dissertation von Erich Vieweg, Tübingen 1924.

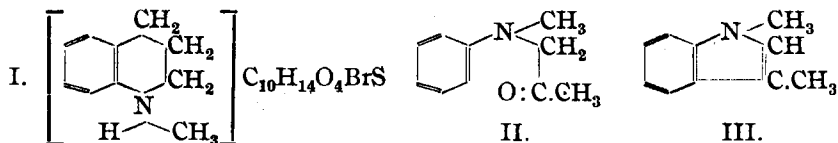
<sup>3)</sup> IV.: A. 498, 217 [1924]; V.: B. 57, 1715 [1924].

<sup>4)</sup> Über die Literatur vergl. man B. 56, 1353 [1923].

<sup>5)</sup> F. Kraft, B. 23, 2780 [1890].

<sup>6)</sup> R. Behrend u. E. König, A. 263, 184 [1891].

lin, Tetrahydro-chinolin und Tetrahydro-pyridin<sup>7)</sup>. Sekundäre Amine  $\text{NabH}_2$  aber geben bei der Salzbildung unter allen Umständen symmetrische Ionen  $[\text{NabH}_2]$ , ihre Salze mit optisch aktiven Säuren können also gar nicht in stereoisomeren Formen auftreten, ebensowenig wie Ammoniumsalze vom Typus  $[\text{Nabc}_2]\text{X}$ , die von M. Barrowcliff und F. S. Kipping<sup>8)</sup>, sowie von H. O. Jones<sup>9)</sup> in einer ganzen Reihe von Fällen geprüft worden sind. Wir haben die sehr gut krystallisierenden *d*- $\pi$ -Brom-campher-sulfonate des *N*-Äthyl-*N*-propyl-anilins<sup>10)</sup> und eines cyclischen tertiärenamins, des Kairolins (I), genau untersucht und kein Anzeichen einer Spaltbarkeit gefunden. Da unsymmetrisch substituierte quartäre Ammonium-



salze bekanntlich spaltbar sind, müßte theoretisch auch der Versuch mit dem *N*-Äthyl-*N*-propyl-anilin- und dem Kairolin-Brom-campher-sulfonat gelingen, und der Mißerfolg kann nur so erklärt werden, daß die Salze leicht in ihre Komponenten, tertiäres Amin und Säure, dissoziieren, und sich daher beim Lösen und Umkrystallisieren mit großer Geschwindigkeit racemisieren. Das ausführliche Studium der Waldenschen Umkehrung hat uns ja gelehrt, daß chemische Umsetzungen die räumliche Anordnung um dasjenige Atom, an welchem sich die Reaktion abspielt, aufs schwerste in Mitleiden-schaft ziehen.

Sehr eingehend haben wir aus unten anzugebenden Gründen eine besondere Reihe tertiärer Amine studiert, nämlich solche, die den Acetyl- und Phenacyl-Rest enthalten. Zur Untersuchung kamen: Methyl-äthyl-acetyl- und -phenacyl-amin, Methyl-phenyl-acetyl- und -phenacyl-amin, Acetyl- und Phenacyl-tetrahydro-chinolin sowie Methyl-cyclohexyl-acetyl- und -phenacyl-amin. Die Darstellung erfolgte nach bekannten Methoden; bei der Einwirkung von Chlor-aceton auf *N*-Monomethyl-anilin und wahrscheinlich auch auf Tetrahydro-chinolin entstanden neben dem erwarteten tertiären Amin (II) Indole (III).

Von den geprüften optisch aktiven Säuren bewährte sich auch hier wieder am besten die *d*- $\pi$ -Brom-campher-sulfonsäure, die mit den meisten oben genannten Aminen sehr schön krystallisierte Salze bildete; Tartrate und Campherate waren in keinem Falle krystallisiert zu erhalten. Das Ergebnis der Versuche war das gleiche wie beim Kairolin: Spaltbarkeit war bei keinem der Amine nachzuweisen. Auch ein Hydroxylamin-Derivat, *N*-Benzyl-*N*-[*p*-nitro-benzyl]-hydroxylamin, auf welches man mit Rücksicht auf die Stereoisomerie der Oxime besondere Hoffnungen setzen konnte, haben wir in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen, aber kein Salz mit einer optisch aktiven Säure in krystallisierter Form gewinnen können.

Es ist bereits hervorgehoben, daß bei den tertiären Aminen wegen der Neigung ihrer Salze zum Zerfall und der damit vermutlich verbundenen

<sup>7)</sup> A. Ladenburg, B. **26**, 864 [1893].

<sup>8)</sup> Soc. **83**, 1141 [1903].

<sup>9)</sup> Soc. **83**, 1400 [1903].

<sup>10)</sup> Über einige dabei gemachte auffällige Beobachtungen vergl. man den Ver-stuchteil.

raschen Racemisation die Aussichten für das Gelingen der Spaltung von vornherein nicht besonders groß waren. Es mußten daher auch noch Versuche unternommen werden, die nicht an diesem Mangel litten. Ein Beispiel dieser Art ist bereits in der Literatur beschrieben: F. Kraft hat sich, allerdings auch vergebens, bemüht, das *p*-Tolyl-hydrazin<sup>11)</sup> in Stereoisomeren zu gewinnen; es kann kein Zweifel bestehen, daß das asymmetrische Stickstoffatom in dieser Substanz nicht zugleich das salzbildende ist, sondern auch im Salz seine Dreiwertigkeit beibehält. Wir wählten Triarylamin-Derivate für unsere Versuchsreihe aus. In den Triarylaminen ist das Stickstoffatom nicht mehr basisch, man muß also, um die Spaltung ausführen zu können, noch eine andere salzbildende Gruppe einführen, z. B. eine Carboxylgruppe. Als geeignetes Material erschien die *N*-Phenyl-*N*-*p*-tolyl-anthranilsäure bzw. die *N*-Phenyl-*N*- $\alpha$ -naphthyl-anthranilsäure. Beide Säuren sind nach dem Ullmannschen Verfahren<sup>12)</sup> ohne besondere Schwierigkeit herzustellen und liefern mit verschiedenen Alkaloiden gut kristallisierte Salze. Doch waren auch diese Salze stets vollkommen einheitlich und unspaltbar, und die nach zahlreichen Krystallisationen daraus zurückgewonnenen Säuren erwiesen sich als vollkommen inaktiv.

Das Gesamtergebnis der mit so verschiedenartigen Substanzgruppen angestellten Versuche ist mithin, daß es nicht gelungen ist, eine Verbindung des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs in optisch aktive Antipoden zu spalten. Man muß danach den Schluß ziehen, daß der gesättigte dreiwertige Stickstoff, falls er nicht in einem mehrfachen Ringsystem in besonderer Weise verkettet ist<sup>13)</sup>, entweder nie oder jedenfalls nur in Ausnahmefällen das Auftreten von Stereoisomeren veranlassen kann. Im besten Einklang mit dieser Schlußfolgerung stehen die Resultate einer Reihe von Untersuchungen von W. J. Pope und seinen Schülern<sup>14)</sup>. Diese Arbeiten beschäftigen sich mit der Spaltung des 2-Methyl-dihydro-indols, des 6-Methyl-tetrahydro-chinaldins und des Tetrahydro-chinaldins, die je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in ihre optischen Antipoden; man kann aber die Ergebnisse auch für die Stereochemie des Stickstoffs verwerten. Denn sowohl die Basen selbst, wie ihre in großer Zahl dargestellten Acylderivate enthalten auch ein völlig ungleichartig substituiertes Stickstoffatom und sollten daher, wenn dieses „asymmetrisch“ wäre, in vier verschiedenen Formen auftreten. Dafür sind aber offenbar von den englischen Forschern keinerlei Anzeichen aufgefunden worden. Eine Angabe könnte man so zu deuten geneigt sein, nämlich daß das *d*-Tetrahydro-chinaldin in alkoholischer (nicht in wäßriger) Lösung Mutarotation aufweist. Aber da gleichzeitig rasche Dunkelfärbung beobachtet wurde, so ist die Drehungsänderung gewiß nicht die Folge einer Umwandlung verschiedener stereoisomerer Formen ineinander, sondern einfach eine Zersetzungserscheinung.

Nach diesen Erfahrungen wird man es kaum noch bezweifeln können, daß alle die in den eingangs angezogenen Abhandlungen beschriebenen Isomeriefälle nicht auf das Vorhandensein eines asymmetrischen Stickstoffatoms zurückzuführen sind, sondern in anderer Weise erklärt werden müssen<sup>15)</sup>.

<sup>11)</sup> B. 23, 2782 [1890].      <sup>12)</sup> B. 36, 2382 [1903].

<sup>13)</sup> J. Meisenheimer, A. 420, 190 [1920].

<sup>14)</sup> Soc. 85, 1330 [1904], 91, 458 [1907], 97, 2199 [1910].

<sup>15)</sup> vergl. B. 57, 1715 [1924].

Die Nichtspaltbarkeit der Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs ist stereochemisch am einfachsten mit der Annahme zu erklären, daß im Ammoniak und seinen Abkömmlingen die mit dem Stickstoffatom verbundenen Radikale mit dem Stickstoffatom selbst in einer Ebene liegen, so daß diese Ebene für die Verbindungen zur Symmetrie-Ebene wird. Diese Vorstellung läßt sich aber mit anderen Überlegungen nicht recht in Einklang bringen: Man nimmt neuerdings wohl ziemlich allgemein<sup>16)</sup> an, daß die beiden Valenzen des Sauerstoffs im Wasser nicht einen Winkel von  $180^\circ$ , sondern einen wesentlich kleineren Winkel, nämlich etwa  $110^\circ$ , miteinander einschließen. Man wird schon aus Analogiegründen geneigt sein, für das Ammoniak die der gestreckten Formel des Wassers entsprechende ebene Formel zu verwerfen und einen kleineren Winkel als  $120^\circ$  für die Valenzrichtungen anzunehmen, kommt also gerade zu dem entgegengesetzten Schluß, wie wir ihn oben abgeleitet haben. Der Widerspruch läßt sich vermeiden, wenn man annimmt, daß die ebene Anordnung, auf die aus der Nichtspaltbarkeit geschlossen ist, nur eine Mittellage darstellt, um welche die Atome im Ammoniak und den Aminen ständig hin- und herschwingen. Die beiden stumpfen Tetraeder, die das Amin Nabc bei nicht ebener Lagerung zu bilden vermag und die zueinander im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen, gehen dann unablässig ineinander über, es erfolgt also fortgesetzte Racemisation, und eine Spaltung ist nicht durchführbar. Eine Stabilisierung erfolgt erst dann, wenn die vierte Koordinationsstelle des Stickstoffs besetzt wird, entweder durch ein positiv geladenes Wasserstoffatom oder einen Alkylrest (Ammoniumverbindungen) oder durch ein Sauerstoffatom (Amin-oxyde) oder durch einen komplexen Metallrest (komplexe Ammine<sup>17)</sup>). In jedem dieser Fälle ist der Nachweis für das Auftreten raumisomerer Formen geführt.

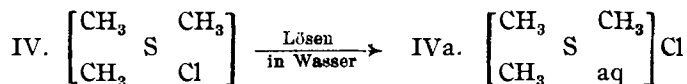
Formell besteht eine weitgehende Analogie zwischen den Aminen einerseits und den Ionen von Sulfoniumsalzen andererseits, wenn man die letzteren in üblicher Weise nach A. Werner<sup>18)</sup>  $[Sabc]X$  formuliert. Wenn diese Formulierung korrekt ist, so handelt es sich in beiden Fällen, sowohl bei den Aminen, wie bei den Sulfonium-Ionen um ein koordinativ dreiwertiges Zentralatom. Man sollte daher erwarten, daß auch die räumliche Anordnung um die Zentralatome die gleiche wäre, was jedoch nicht der Fall ist, denn Sulfoniumsalze sind bekanntlich spaltbar. Nun sind bisher nur solche Sulfoniumsalze in optisch aktiver Form erhalten worden, welche den Rest  $CH_2.CO.R$  enthalten. Es war die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Spaltbarkeit irgendwie mit dieser Atomgruppe in Zusammenhang stand, und das ist der Grund, weshalb die Acetonyl- und Phenacylamine so eingehend auf Spaltbarkeit geprüft worden sind. Der negative Ausfall auch dieser Versuche zeigt, daß die Analogie zwischen den Aminen und den Ionen der Sulfoniumsalze doch nicht so groß sein kann, wie die Wernersche Formulierung vermuten läßt. Offenbar ist der Schwefel in diesen Verbindungen doch nicht koordinativ dreiwertig, und zwar weder in den festen Salzen noch in den Ionen, sondern sobald z. B. in wäßriger Lösung der Sulfoniumsalze das

<sup>16)</sup> Näheres vergl. J. Piccard, *Helv.* **7**, 800 [1924].

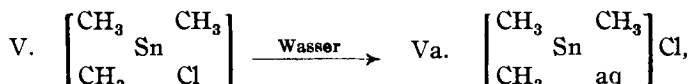
<sup>17)</sup> J. Meisenheimer, *A.* **438**, 217 [1924]; vergl. auch A. Werner, *Lehrbuch d. Stereochemie*, Jena 1904, S. 310.

<sup>18)</sup> *Lehrbuch d. Stereochemie*, Jena 1904, S. 316. Die dort diskutierte Möglichkeit, die Spaltbarkeit der Sulfoniumsalze auf unsymmetrischen Bau des Schwefelatoms selbst zurückzuführen, wird man heute kaum noch in Betracht ziehen wollen.

Anion abdissoziiert, setzen sich ein oder mehrere Wassermolekeln an dessen Stelle, so daß also auch in dem Ion die koordinative Vierwertigkeit des Schwefelatoms und mithin die tetraedrische Anordnung der damit vereinigten Radikale erhalten bleibt. Die Formeln der Sulfoniumsalze werden also so zu schreiben sein:



Dasselbe gilt für die Selenonium- und Telluroniumsalze, sowie für die Salze der Alkyl-zinn- und -blei-Verbindungen vom Typus:



wogegen natürlich bei den Ammoniumsalzen das Anion von vornherein, auch in festem Zustand, in zweiter Sphäre steht:  $[\text{NH}_4]\text{Cl}$  (VI).

Entscheidend für den räumlichen Bau der Verbindung ist eben hier wie auch sonst die Koordinationszahl: weil der Schwefel usw. koordinativ vierwertig ist, tritt das Anion trotz seiner negativen Ladung unter dem Einfluß der positiven Alkylreste in die innerste Sphäre an das ebenfalls negativ geladene Zentralatom heran, in die noch freie vierte Koordinationsstelle. Vom Standpunkte der Valenzlehre aus betrachtet, bleibt der Schwefel in den Sulfoniumsalzen zweiwertig, ebenso wie der Stickstoff in den Ammoniumsalzen dreiwertig, das dritte Alkyl wird durch Nebervalenz, das Anion von dem positiv geladenen gesamten Trialkylsulfonium-Komplex gebunden.

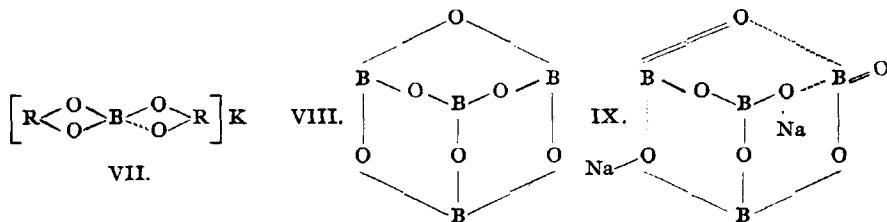
Es gibt in der Chemie der Ammoniak-Abkömmlinge, soweit darin der Stickstoff koordinativ vierwertig auftritt, keine Tatsache, die den oben entwickelten Anschauungen entgegensteht. Die von A. Werner<sup>19)</sup> aus der Koordinationsformel (VI) erwartete Isomerie asymmetrisch substituierter Ammoniumsalze, je nachdem das Anion zum einen oder andern der verschiedenen Substituenten in näherer Beziehung steht, erledigt sich nach der neueren Lehre vom Bau der Krystalle von selbst; denn wie beim Chlornatrium ist auch in den Ammoniumhalogeniden das Kation im Krystall ringsum in gleichmäßiger Weise von Anionen umgeben; eine Sonderstellung einer der vier Alkylgruppen zum Anion ist überhaupt nicht vorhanden. Damit werden auch die letzten Bedenken hinfällig, die Koordinationsformel ist von allen vorgeschlagenen die einzige, die nur die tatsächlich gefundene Zahl von Isomeren, nämlich zwei Spiegelbild-Isomere, verlangt. Das schließt natürlich nicht aus, daß trotzdem infolge verschiedenartiger Anordnung der Raumbitter im festen Zustand Isomere auftreten können, wie das gelegentlich beobachtet ist, und es ist nicht nötig, sich zur Erklärung derartiger Isomeriefälle die komplizierten, mit so vielen anderen Tatsachen in Widerspruch stehenden Annahmen von F. Wenzel<sup>20)</sup> zu eigen zu machen. Die Stereochemie des koordinativ vierwertigen Stickstoffs kann heute als ebenso sicher begründet und erforscht gelten wie die des vierwertigen Kohlenstoffs, wenschon sie natürlich an Umfang weit zurücksteht.

<sup>19)</sup> Lehrbuch d. Stereochemie, Jena 1904, S. 311; vergl. auch J. Meisenheimer, B. 41, 3971 [1908].

<sup>20)</sup> M. 38, 267 [1917].

Auch beim gesättigten dreiwertigen Stickstoff stößt man auf keine Widersprüche mehr. Aber das Auftreten raumisomerer Formen beim ungesättigten dreiwertigen Stickstoff, bei den Oximen, Diazverbindungen usw. bedarf noch der Erläuterung. Da die Richtigkeit der Hantzsch-Wernerschen Theorie zur Erklärung der Isomerie der Oxime usw. kaum noch ernstlich bestritten werden kann, muß sie mit unserer Auffassung in Einklang zu bringen sein: Geht man vom Tetraeder-Modell aus, so sieht man leicht, daß die Verbindungslinie zwischen einem an den Stickstoff doppelt gebundenen Atom und dem Stickstoffatom selbst mit der Richtung der dritten Valenz einen kleineren Winkel einschließt als die drei Valenzen unter sich. Die Abweichung von der oben als Mittellage bezeichneten Ebene ist daher größer, und man kann sich sehr wohl vorstellen, daß dadurch der Übergang der beiden theoretisch denkbaren Formen ineinander erschwert und ihre gesonderte Existenz ermöglicht wird, wie wir das bei Stoffen mit C:N- und N:N-Bindung vielfach (Oxime, Diazverbindungen), aber keineswegs immer (Azokörper) finden.

Dem negativ koordinativ vierwertigen Stickstoff entspricht auf der linken Seite des Periodischen Systems positiv koordinativ vierwertiges Bor in der Borfluorid-fluorwasserstoffsäure,  $[\text{BF}_4]\text{H}$ , und den komplexen Borsäuren<sup>21)</sup>. Auch in den neuerdings von R. H. Hermans<sup>22)</sup> dargestellten Borsäure-Komplexen ist das Bor nicht nach J. Böeseken<sup>23)</sup> fünfwertig, sondern dreiwertig (VII); die Verbindungen entsprechen genau dem Chlorammonium, nur tragen alle Ladungen entgegengesetztes Vorzeichen. Die Analogie wird durch den von J. Böeseken und J. Meulenhoff<sup>24)</sup> geführten interessanten Nachweis, daß solche Borsäure-Komplexe in zwei spiegelbild-isomeren Formen auftreten können, weiter vervollständigt. Das Borsäure-anhydrid,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ist ebenso konstituiert (VIII) wie das Hexamethylentetramin,  $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ , dessen Formel kürzlich<sup>25)</sup> nach dem Laue-Verfahren bewiesen worden ist; daraus leitet sich leicht die Formel IX für den Borax ab. Die Konfiguration VIII dürfte wegen ihres ungemein symmetrischen Baues sehr häufig vorkommen ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ).



### Beschreibung der Versuche.

#### Kairolin-*d*- $\pi$ -Brom-campher-sulfonat. (V.)

2,5 g Kairolin<sup>26)</sup> und 5,3 g *d*-7-Brom-campher-sulfonsäure werden in 7 ccm Essigester bei 50° gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 6,6 g (85% d. Th.) schwach bräunlich gelber Warzen aus. Nach mehrstündigem Trocknen an der Luft schmelzen diese Krystalle sehr unscharf und wechselnd; sie sintern meist unter Rotfärbung von 100° ab, um sich erst zwischen 110° und 130°

<sup>21)</sup> vergl. P. Pfeiffer, Werners neuere Anschauungen usw., Braunschweig 1923, S. 49 u. 298.

<sup>22)</sup> C. 1923, III 1340. <sup>23)</sup> C. 1923, III 1341. <sup>24)</sup> C. 1924, I 2500.

<sup>25)</sup> R. G. Dickinson u. A. L. Raymond, C. 1923, III 151.

<sup>26)</sup> A. Feer u. W. Königs, B. 18, 2388 [1885]; J. Meisenheimer u. J. Dodonow, A. 385, 138 [1911].

vollständig zu verflüssigen. Durch Umkrystallisieren aus Essigester geht der Schmelzpunkt zwar etwas in die Höhe, bleibt aber unscharf. Beim energischen Trocknen im Vakuum-Exsiccator, besser im Vakuum bei 80° verliert die Substanz erheblich an Gewicht, der Verlust deutet auf den Gehalt von 1 Mol. Krystall-Essigester hin. Beim Umlösen aus der etwa 10-fachen Menge 60° warmen Wassers werden die Krystalle fast rein weiß; sie behalten einen rötlichen Schimmer, der beim scharfen Trocknen völlig verschwindet. Das aus Wasser umkrystallisierte Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 137°, das getrocknete bei 141° unter Rotfärbung.

1.9056 g luft-trockne Substanz verloren bei 10-stdg. Stehen im Vakuum-Exsiccator und anschließendem 6-stdg. Trocknen im Vakuum bei 80° 0.0741 g an Gewicht.

$C_{10}H_{13}N$ ,  $C_{10}H_{15}O_4BrS$  +  $H_2O$  (476.3). — Ber.  $H_2O$  3.79. Gef. 3.89.

0.2565 g getrocknete Sbst.: 0.4920 g  $CO_2$ , 0.1406 g  $H_2O$ . — 0.2035 g getrocknete Sbst.: 5.6 ccm trocken. N (18°, 726 mm). — 0.1660 g Sbst.: 0.0840 g  $BaSO_4$ .

$C_{10}H_{13}N$ ,  $C_{10}H_{15}O_4BrS$  (458.3). Ber. C 52.39, H 6.16, N 3.06, S 7.00.  
Gef. „ 52.33, „ 6.13, „ 3.08, „ 6.95.

Ein nochmals aus Wasser umkrystallisiertes, getrocknetes Präparat wurde auf seine Drehung geprüft:  $\alpha_D = +2.76^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +60.4^\circ$ ,  $[M]_D = +276^\circ$ , in absolut alkohol. Lösung unter gleichen Bedingungen:  $[M]_D = +323^\circ$ .

Die Drehungsbestimmung erfolgte hier wie bei den später beschriebenen Salzen stets in  $1/30$ -Lösung im 2-dm-Rohr bei Zimmertemperatur. Die optische Inaktivität der auf ihre Spaltbarkeit geprüften Ionen ergibt sich aus dem Vergleich mit den unter entsprechenden Bedingungen ermittelten Werten des Ammonium- $d$ - $\alpha$ -bromcampher- $\pi$ -sulfonats, die nun folgen:  $\alpha_D = +2.73^\circ$ ,  $\alpha_{Hg}$  grün ( $\lambda = 546$ ) =  $3.45^\circ$ ,  $\alpha_F = 5.0^\circ$ ,  $\alpha_G = 7.3^\circ$  in Wasser;  $\alpha_D = 3.29^\circ$ ,  $\alpha_F = 6.0^\circ$ ,  $\alpha_G = 9.1^\circ$  in absol. Alkohol;  $\alpha_D = 2.70^\circ$ ,  $\alpha_{Hg}$  grün =  $3.35^\circ$ ,  $\alpha_F = 4.8^\circ$  in 5-n. Salzsäure; die Konzentration ist so gewählt, daß sich die Werte für  $[M]$  durch Multiplikation mit 100 aus den  $\alpha$ -Werten ergeben. Die Angaben für die D-Linie sind auf 1—2, für die grüne Hg-Linie auf 5 Einheiten der 2., für die übrigen auf 2 Einheiten der 1. Dezimale zuverlässig.

### Versuche mit *N*-Alkyl-anilinen.

Von verschiedenen geprüften Dialkyl-anilinen  $C_6H_5.N(R_1)(R_2)$  krystallisierte nur das  $d$ - $\pi$ -Brom-campher-sulfonat des *N*-Äthyl-*N*-propyl-anilins nach wochenlangem Stehen im Exsiccator. Beim Umkrystallisieren dieses Salzes gemachte auffällige Beobachtungen veranlaßten eine äußerst sorgfältige Reinigung aller angewendeten Materialien und die Ausdehnung der Untersuchung auch auf das *N*-Mono- und *N*-Diäthyl-anilin.

Das  $d$ - $\pi$ -Brom-campher-sulfonat des *N*-Diäthyl-anilins wurde aus den berechneten Mengen der Komponenten in wenig Essigester dargestellt.

0.2078 g Sbst.: 5.9 ccm trocken. N (20°, 733 mm).

$C_{10}H_{15}N$ ,  $C_{10}H_{15}O_4BrS$  (460.2). Ber. N 3.04. Gef. N 3.19.

Rein weiße, derbe Prismen, zuweilen auch Nadeln vom Schmp. 222—223°, ausgezeichnet durch außerordentliche Krystallisationsfähigkeit; ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, noch schwerer in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln.  $[M]_D = +272^\circ$ .

Käufliches *N*-Monoäthyl-anilin wurde sowohl über die Nitroverbindung, wie durch wiederholtes Umlösen des Pikrats<sup>27)</sup> und schließlich mit besonderer Sorgfalt über das Acetylderivat gereinigt, indem letzteres bis zum konstanten Schmp. 53—54° umkrystallisiert und dann durch Kochen mit Salzsäure wieder gespalten wurde. Das so

<sup>27)</sup> Das bisher nicht beschriebene Pikrat des *N*-Monoäthyl-anilins schmilzt bei 137.5—138°, das des *N*-Diäthyl-anilins bei 138—138.5°, letzteres ist wesentlich schwerer löslich.

bereitete *N*-Monoäthyl-anilin siedete bei 97.5—98° (18 mm). Die verwendete *d*-*n*-Brom-campher-sulfonsäure wurde aus drehungsreinem Ammoniumsalz über das Silbersalz, das durch Analyse auf Reinheit geprüft war, gewonnen; die Säure krystallisierte nach Ausfällung des Silbers mit Salzsäure und Eindampfen im Vakuum leicht und vollständig. Beim Zusammengeben dieser ganz reinen Materialien scheidet sich das *N*-Monoäthyl-anilin-*d*-*n*-Brom-campher-sulfonat vollkommen einheitlich und sehr rasch in guter Ausbeute (etwa 90% d. Th.) in schönen derben, machmal sehr großen farblosen Prismen oder Tafeln ab, deren Schmelzpunkt durch Umlösen aus Essigester nur wenig, auf 146.5—148°, erhöht werden kann. Aus Wasser krystallisiert das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser und verflüssigt sich unscharf, nach vorhergehendem Sintern, um 80°; bei plötzlichem Eintauchen in Wasser von 80° schmilzt es bei dieser Temperatur sogleich vollständig. Auch bei Verwendung großer Mengen (21 g Säure und 8 g Amin) konnte kein anderes Produkt aufgefunden werden.

0.4621 g luft-trockne Substanz verloren im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure 0.0182 g an Gewicht.

$C_8H_{11}N, C_{10}H_{15}O_4BrS + H_2O$  (450.2). Ber. 1  $H_2O$  4.00. Gef. 1  $H_2O$  3.94.

0.1642 g getrocknete Sbst.: 5.0 ccm trocken. N (19°, 725 mm).

$C_8H_{11}N, C_{10}H_{15}O_4BrS$  (432.2). Ber. N 3.24. Gef. N 3.40.

$[M]_D$  des wasserhaltigen Salzes = +272°;  $[M]_D$  des trocknen Salzes = +274°.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, leidlich in Essigester, fast unlöslich in Äther. Die trocknen Krystalle werden beim Aufbewahren grauweiß und trübe; die Lösung in Alkohol wird ziemlich rasch dunkel und zersetzt sich in einigen Wochen vollständig.

Anfänglich wurde mit einem wohl auf demselben Wege, aber nicht mit der gleichen Sorgfalt bereiteten, mehrere Jahre alten Präparat von *d*-Brom-campher-sulfonsäure gearbeitet. Es bildete sich dann zwar auch das obige Salz weitaus als Hauptprodukt, daneben war jedoch ein wesentlich schwerer löslicher und höher schmelzender Körper gleicher Zusammensetzung in einer Ausbeute von 5—10% entstanden; die Trennung gelang durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, Essigester oder Alkohol. Die farblosen Krystalle, feine Nadeln oder dünne Blättchen, schmelzen bei 195—196°, sie sind leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Essigester und Benzol, fast unlöslich in Äther.

0.1009 g Sbst.: 0.1852 g  $CO_2$ , 0.0549 g  $H_2O$ .

$C_8H_{11}N, C_{10}H_{15}O_4BrS$  (432.2). Ber. C 49.98, H 6.06. Gef. C 50.06, H 6.09.

0.3490 g Sbst. verbrauchten 8.23 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge (Phenolphthalein) statt ber. 8.08 ccm.

Die Analyse stimmt mithin genau auf das Brom-campher-sulfonat des *N*-Monoäthyl-anilins, die Drehung aber ist wesentlich niedriger, nämlich  $[M]_D$  nur +218°. Vielleicht handelt es sich bei diesem Salz um einen Abkömmling der von F. S. Kipping<sup>28)</sup> aufgefundenen Iso-*d*-brom-campher-sulfonsäure. Wir haben neuerdings festgestellt, daß auch andere ältere Präparate von Brom-campher-sulfonsäure dasselbe Salz lieferten und sind mit der weiteren Untersuchung beschäftigt.

Das *N*-Äthyl-*N*-propyl-anilin wurde aus reinstem *N*-Monoäthyl-anilin und Propylbromid (Kahlbaum) gewonnen. 10 g Amin vom Sdp.<sub>14</sub> 107—108° werden in die Lösung von 20.5 g *d*-*n*-Brom-campher-sulfonsäure in wenig Essigester eingetragen; dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Nach Zugabe eines Impfkristalls beginnt die langsam fortschreitende Abscheidung von Krystallen, die überstehende Flüssigkeit nimmt eine schwach violette Färbung an. Das mit wenig Wasser gewaschene Rohprodukt schmilzt im allgemeinen zwischen 140 und 150°. Die Mutterlauge liefert noch Krystallisationen von niedrigerem Schmp., nämlich 134—138°. Zur Reinigung der

<sup>28)</sup> Soc. 87, 635 [1905].



Substanz empfiehlt sich wiederholtes Umlösen aus Essigester. Dabei läßt sich stets zunächst in geringer Menge (0,5—1%) ein schwer löslicher Körper vom Schmp. 222—223° abtrennen, der Mischprobe zufolge *N*-Diäthyl-anilin-*d*- $\pi$ -Brom-campher-sulfonat. Da das angewandte Präparat von *N*-Monoäthyl-anilin sicher frei von *N*-Diäthyl-anilin war, so kann das Auftreten dieses Salzes nur durch die Annahme erklärt werden, daß das benutzte Propylbromid etwas Äthylbromid enthielt. Das wesentlich leichter lösliche Äthyl-propyl-anilin-*d*-Brom-campher-sulfonat erhält man in einer Ausbeute von 95%.

0.2388 g Sbst.: 6.8 ccm trockn. N (21°, 733 mm).

$C_{11}H_{17}N$ ,  $C_{10}H_{15}O_4BrS$  (474.2). Ber. N 2.96. Gef. N 3.19.  $[M]_D = +274^\circ$ .

Es krystallisiert in feinen oder derben, farblosen Nadeln vom Schmp. 137—138°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser und Benzol, wenig in Essigester und fast unlöslich in Äther.

#### Methyl-äthyl-acetonyl-amin. (A.)

19 g Methyl-äthyl-amin werden in der gleichen Menge Äther gelöst und unter Kühlung portionsweise mit 15 g ebenfalls mit Äther verd. Chloraceton ( $\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt. Damit die Reaktion in Gang kommt, nimmt man von Zeit zu Zeit aus der Kühlung heraus; nach 5—10 Min. scheiden sich allmählich Krystalle von Methyl-äthyl-amin-Chlorhydrat ab. 20 Min. nach dem Zusammengeben wird der Kolben aus dem Kühlbade entfernt und bleibt noch 2—3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Dann fügt man nochmals die gleiche Menge Äther zu und schüttelt zur Entfernung des Chlorhydrates 3-mal mit 2—3 ccm Wasser aus. Die Ätherlösung wird mit Kaliumcarbonat kurze Zeit getrocknet, der Äther abdestilliert und die Base im Vakuum fraktioniert, Sdp.<sub>13</sub> 42—44°; Ausbeute etwa 10—12 g. Die Analysen der so gewonnenen Base ergeben indessen stets zu niedrigere Werte. Zur völligen Reinigung ist die Umwandlung in das Pikrat erforderlich. Man versetzt die destillierte Base mit der berechneten Menge heißer alkohol. Pikrinsäure-Lösung und krystallisiert das Pikrat wiederholt aus Methylalkohol um.

0.1785 g Sbst.: 0.2747 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O. — 0.1909 g Sbst.: 25.9 ccm trockn. N (14°, 763 mm).

$C_9H_{13}ON$ ,  $C_8H_9O_7N_3$  (344.2). Ber. C 41.86, H 4.69, N 16.29. Gef. C 41.97, H 4.79, N 16.20.

Der Schmp. des Pikrats liegt unscharf zwischen 80 und 85°. Durch Zerlegen mit überschüssiger verd. Salzsäure und Entfernung der Pikrinsäure durch Ausschütteln erst mit Nitrobenzol, dann mit Äther erhält man eine Lösung des Chlorhydrats, aus der man das Amin mit konz. Natronlauge in Freiheit setzt. Die Lösung wird mit einer reichlichen Menge Äther ausgeschüttelt und die Base wie oben destilliert. Sdp.<sub>15</sub> 44—45° (bei 55—60° Badtemperatur).

0.1594 g Sbst.: 0.3650 g CO<sub>2</sub>, 0.1650 g H<sub>2</sub>O. — 0.2651 g Sbst.: 27.8 ccm trockn. N (18°, 765 mm).

$C_8H_{13}ON$  (115.1). Ber. C 62.56, H 11.38, N 12.17. Gef. C 62.45, H 11.58, N 12.38.

Die reine Base ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehm basischem Geruch. In ein Röhrchen eingeschmolzen, färbt sie sich binnen 12 Stdn. ganz schwach gelblich, an der Luft viel rascher, wird allmählich rotbraun und verharzt. Die nicht über das Pikrat gereinigte Base ist noch weit zersetzlicher.

Das *d*- $\alpha$ -Brom-campher- $\gamma$ -sulfonat wird durch Zusammengeben der berechneten Menge reiner Base und *d*-Brom-campher-sulfonsäure in

Essigester-Lösung dargestellt. Nach Eintrocknen der Flüssigkeit im Vakuum-Exsiccator hinterbleibt das Salz als farbloser Syrup, der durch Impfen mit einem in einem kleinen Probeversuch erhaltenen Krystall rasch erstarrt. Der Schmp. liegt nach 1-maligem Umlösen aus wenig Essigester unscharf zwischen 115 und 122° und ändert sich bei noch 4-maligem Umkrystallisieren nicht. Auch die Mutterlaugen liefern immer einheitliche Krystallisationen vom gleichen Schmp.

0.2059 g Sbst.: 5.9 ccm trockn. N (21°, 770 mm).

$C_8H_{13}ON$ ,  $C_{10}H_{15}O_4BrS$  (426.3). Ber. N 3.29. Gef. N 3.37.

$\alpha_D = +2.75^\circ$ ,  $[M]_D = +275^\circ$ ;  $\alpha_F = 5.0^\circ$ ,  $\alpha_G = 7.4^\circ$ ; in absol. Alkohol unter gleichen Bedingungen:  $\alpha_D = 3.23^\circ$ ,  $\alpha_F = 5.9^\circ$ .

#### Methyl-äthyl-phenacyl-amin. (A.)

Zu einer Lösung von 12 g Methyl-äthyl-amin in 40 ccm Äther fügt man unter Kühlung 40 g (1 Mol.) Brom-acetophenon, gelöst in 80 ccm Äther, und danach ein wenig mehr als die berechnete Menge konz. wäßriger Kalilauge. Die Flüssigkeit bleibt unter öfterem Umschütteln stehen, bis der Geruch des Brom-acetophenons ziemlich verschwunden ist (etwa  $\frac{1}{2}$  Stde.), dann läßt man die wäßrige Schicht ab, wäscht zur Trennung von unverändertem Brom-acetophenon das gebildete Methyl-äthyl-phenacyl-amin mit verd. Salzsäure aus der Ätherlösung heraus, setzt die Base mit Alkali wieder in Freiheit und nimmt sie mit Äther auf. Ausbeute 25 g vom Sdp.<sub>11</sub> 130—131° (Bad 175—180°).

0.1226 g Sbst.: 0.3361 g  $CO_2$ , 0.0954 g  $H_2O$ . — 0.1148 g Sbst.: 8.1 ccm trockn. N (19°, 767 mm).

$C_{11}H_{15}ON$  (177.1). Ber. C 74.53, H 8.54, N 7.91. Gef. C 74.77, H 8.71, N 8.32.

Hellgelbe, stark basisch fischähnlich riechende Flüssigkeit, beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung sich zersetzend. Das Pikrat ist in siedendem Methylalkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in feinen gelben Nadeln, die bei 116—118° nach vorhergehendem Sintern schmelzen.

0.0915 g Sbst.: 10.9 ccm trockn. N (17.5°, 762 mm).

$C_{11}H_{15}ON$ ,  $C_8H_9O_2N_3$  (406.2). Ber. N 13.80. Gef. N 14.03.

Das *d*-Brom-campher-sulfonat, wie oben dargestellt, wurde 8-mal aus der 5—8-fachen Menge Essigester umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 141—142° (von 137° ab Erweichen).

0.1620 g Sbst.: 4.1 ccm trockn. N (21°, 765 mm).

$C_{11}H_{15}ON$ ,  $C_{10}H_{15}O_4BrS$  (488.2). Ber. N 2.87. Gef. N 2.97.

$\alpha_D = 2.76^\circ$ ,  $[M]_D = 276^\circ$ ,  $\alpha_F = 5.0^\circ$ ,  $\alpha_G = 7.2^\circ$ ; in absol. Alkohol:  $\alpha_D = 3.23^\circ$ ,  $\alpha_F = 5.9^\circ$ ,  $\alpha_G = 9.0^\circ$ .

#### N-Methyl-N-acetonyl-anilin. (A.)

30 g reines N-Monomethyl-anilin werden mit 12 g (etwas weniger als  $\frac{1}{2}$  Mol.) Chlor-aceton vermischt, über Nacht stehen gelassen und dann noch 6 Stdn. auf einem mäßig angeheizten Wasserbade erwärmt. Unter Abscheidung von Wassertröpfchen wird das Reaktionsprodukt dunkelrot und dickflüssig. Man versetzt mit 200 ccm *n*-Salzsäure und 100 ccm Äther, schüttelt kräftig und wäscht die Ätherlösung noch so lange mit *n*-Salzsäure, bis der salzsaure Auszug mit Natronlauge keine Trübung mehr gibt. Im Äther verbleibt 1,3-Dimethyl-indol, während die Salzsäure das unveränderte N-Monomethyl-anilin und das entstandene N-Methyl-N-acetonyl-anilin aufnimmt. Zur vollständigen Trennung werden die salzsauren Auszüge nochmals mit Äther durchgeschüttelt und der Waschäther wieder mit *n*-Salzsäure. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Pottasche getrocknet und fraktioniert. Man erhält etwa 10 g Öl, von dem die Hauptmenge unter 7 mm Druck bei 119—120° siedet.

0.2492 g Sbst.: 20.1 ccm trockn. N (18.5°, 770 mm).

$C_{10}H_{11}N$  (145.1). Ber. N 9.65. Gef. N 9.56.

Das 1,3-Dimethyl-indol ist ein kaum gefärbtes, bei Luftabschluß ziemlich haltbares, leicht bewegliches Öl, welches in Äther mit Pikrinsäure ein auch in Äther ziemlich leicht lösliches, in roten Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 141—143° liefert, während A. Piccinini 143—144° angibt<sup>29)</sup>

Die sauren Auszüge werden mit Natronlauge übersättigt und die abgeschiedenen Basen mit Äther aufgenommen. Beim Fraktionieren im Vakuum gehen zuerst unter 100° große Mengen von *N*-Monomethyl-anilin über, bei 135—136° (8 mm) folgen 4.5 g *N*-Methyl-*N*-acetonyl-anilin, 1—2 g bleiben als Rückstand.

0.1961 g Sbst.: 14.8 ccm trockn. N (19.5°, 757 mm).

$C_{10}H_{15}ON$  (163.1). Ber. N 8.59. Gef. N 8.77.

Hellgelbes, etwas zähflüssiges Öl von ziemlich scharfem basischem Geruch. Gibt in Ätherlösung ein gelbes, krystallisiertes Pikrat; Salze mit optisch aktiven Säuren waren nicht in krystallisierter Form zu gewinnen. Ebenso erfolglos waren Versuche mit dem leicht rein erhältlichen<sup>30)</sup> *N*-Methyl-*N*-phenacyl-anilin.

#### *N*-Acetonyl-tetrahydro-chinolin. (A.)

36 g Tetrahydro-chinolin<sup>31)</sup> und 12 g Chlor-aceton (etwas weniger als  $\frac{1}{2}$  Mol.) werden 4 Stdn. miteinander auf dem Wasserbade erwärmt. Allmählich erscheinen dabei Wassertropfchen, die Masse färbt sich rot und erstarrt zu einem Krystallbrei. Man nimmt nun mit 50 ccm Wasser und 50 ccm *n*-Salzsäure auf, schüttelt mit Äther durch und wäscht die Ätherlösung zur vollständigen Entfernung des Tetrahydro-chinolins noch 2-mal mit je 10 ccm *n*-Salzsäure. Um auch das *N*-Acetonyl-tetrahydro-chinolin aus dem Äther herauszuschaffen, schüttelt man dann so lange, d. h. 5—6-mal mit je 30 ccm 3-*n*. Salzsäure, bis die anfänglich grünen Auszüge wieder farblos werden und mit verd. Natronlauge nur noch eine Trübung geben. Die Auszüge werden mit Äther gewaschen. Im Äther bleiben 1.5 g eines dunklen, wasserdampf-flüchtigen Öls, das mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung ein dunkelrotes oder fast schwarzes, meist schlecht krystallisierendes Pikrat liefert.

Der erste schwach salzsaure Auszug enthält 12 g Tetrahydro-chinolin, der stärker saure Auszug wird alkalisch gemacht, ausgeäthert und die Ätherlösung mit Pottasche getrocknet. Unter 17 mm Druck destillieren bei 178° 7 g eines dickflüssigen, gelben Öls von schwachem, wenig charakteristischem Geruch, das beim Stehen und Reiben erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol gewinnt man Krystalle vom Schmp. 39—41°.

0.1508 g Sbst.: 0.4216 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O. — 0.1543 g Sbst.: 9.7 ccm trockn. N (15.5°, 768 mm).

$C_{12}H_{15}ON$  (189.1). Ber. C 76.14, H 8.00, N 7.41. Gef. C 76.25, H 8.28, N 7.52.

Das *d*-Brom-campher-sulfonat scheidet sich leicht beim Zusammengeben der Komponenten in Essigester-Lösung in weißen Rosetten ab. Mutterlaugen und Krystalle haben große Neigung sich dunkelgrün oder blau zu färben. Zur Reinigung löst man möglichst rasch in der 2.5-fachen Menge Essigester und kühlt sofort ab; dann erhält man farblose Krystalle, die bei 100° sich zu färben beginnen und zwischen 110 und 116° unscharf schmelzen.

0.1740 g Sbst.: 4.0 ccm trockn. N (19.5°, 760 mm).

$C_{12}H_{15}ON$ ,  $C_{10}H_{15}O_4BrS$  (500.2). Ber. N 2.80., Gef. N 2.69.

$\alpha_D = 2.65^\circ$ ,  $[M]_D = 265^\circ$ ,  $\alpha_{Hg}^{25^\circ} = 3.30^\circ$ ,  $\alpha_F = 4.7^\circ$ .

<sup>29)</sup> G. 29, I 370 [1899]. <sup>30)</sup> W. Staedel, B. 14, 984 [1881], 16, 23 [1883].

<sup>31)</sup> L. Hoffmann u. W. Königs, B. 16, 728 [1883].

## N-Phenacyl-tetrahydro-chinolin. (A.)

10 g Tetrahydro-chinolin werden mit 7.3 g Phenacylbromid bei eingestecktem Thermometer erwärmt und durch zeitweises Kühlen dafür gesorgt, daß die Temperatur 70–80° nicht überschreitet. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ist ohne wesentliche Farbänderung der Kolbeninhalt erstarrt. Der harte Krystallkuchen wird in der Reibschale zerkleinert und mit einigen Kubikzentimetern verd. Salzsäure auf dem Wasserbade längere Zeit digeriert. Nach dem Auswaschen verbleiben 5 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 101–103°, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht verändert wird.

0.1780 g Sbst.: 8.4 ccm trockn. N (14°, 772 mm).

$C_{17}H_{19}ON$  (251.2). Ber. N 5.58. Gef. N 5.70.

Das *d*-Brom-campher-sulfonat krystallisiert beim Eintragen der Base in die Essigester-Lösung der Brom-campher-sulfonsäure sofort aus. Die zunächst ganz farblosen Krystalle färben sich beim Umlösen aus Essigester oder Aceton grün; beim Aufnehmen in Alkohol tritt Alkoholyse ein, und es krystallisiert reine Base aus. Der Schmp. ist sehr unscharf und auch wechselnd, meist zwischen 110 und 125°, gelegentlich wurde sogar 135° beobachtet. Durch häufiges Umkrystallisieren wird es kaum verändert. Zur Drehungsbestimmung und Analyse diente ein besonders schönes, bei 133–135° schmelzendes Präparat, welches aus Essigester unter Zugabe von etwas freier *d*-Brom-campher-sulfonsäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre umkrystallisiert war.

0.1275 g Sbst.: 2.7 ccm trockn. N (18.5°, 767 mm).

$C_{17}H_{17}ON$ ,  $C_{10}H_{13}O_4BrS$  (562.3). Ber. N 2.49. Gef. N 2.50.

$\alpha_D = 2.6^\circ$ ,  $\alpha_{H_2O}^{20} = 3.2^\circ$ ,  $\alpha_{F_2} = 4.6^\circ$ ; die Ablesungen sind wegen der Färbung der Lösung weniger zuverlässig als gewöhnlich. — Die aus dem Brom-campher-sulfonat wieder gewonnene Base war völlig inaktiv.

## Methyl-cyclohexyl-acetonyl-amin. (A.)

Methyl-cyclohexyl-amin<sup>32)</sup> und Chlor-aceton ( $\frac{1}{2}$  Mol.) werden mit einander vermischt und 2 Tage lang stehen gelassen. Die größtenteils erstarrte Masse wird mit Äther und wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durchgeschüttelt, der Ätherauszug getrocknet und fraktioniert. Man erhält das gesuchte Amin in mäßiger Ausbeute als farbloses Öl von schwach süßlichem Geruch, Sdp.<sub>11</sub> 106°.

0.2364 g Sbst.: 16.2 ccm trockn. N (18°, 759 mm).

$C_{10}H_{19}ON$  (169.2). Ber. N 8.28. Gef. 8.03.

Das Brom-campher-sulfonat krystallisiert auch bei monatelangem Stehen nicht.

## Methyl-cyclohexyl-phenacyl-amin. (A.)

11.3 g Methyl-cyclohexyl-amin werden mit 10.5 g Phenacylbromid innig verrührt, die dabei auftretende starke Erwärmung wird durch Kühlung mit Wasser gemäßigt. Das Reaktionsgemisch bleibt unter Durchleiten von Wasserstoff  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. stehen. Alsdann fügt man 15 ccm Äther zu und bringt nach weiteren 30 Min. das bald nach dem Zusammengeben sich ausscheidende Bromhydrat durch Zusatz von 6 ccm Wasser und etwa 10 Tropfen verd. Salzsäure in Lösung. Die Flüssigkeit wird mehrfach insgesamt ungefähr 100 ccm Äther ausgezogen; nach dem Trocknen mit Pottasche und Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbrotes Öl von schwach stechendem, im übrigen wenig charakteristischem Geruch. Bei der Destillation unter vermindertem Druck (16 mm)

<sup>32)</sup> Das Präparat verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen, der ich dafür auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

gehen bis etwa 180° 1—2 g einer schwach gelben Flüssigkeit über, danach ab 181° und größtenteils um 190—192° die Hauptmenge 6—7.5 g, den Rückstand bilden 3—4 g einer zähen braunen Schmiere. Im Vorlauf tritt meistens ziemlich rasch teilweise Krystallisation ein, man erhält wenig weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 130—135°, von denen unten die Rede sein wird. Die Hauptfraktion wird nochmals im Hochvakuum destilliert, der größte Teil siedet scharf bei 154—155°, das nunmehr erhaltene Öl ist reines Methyl-cyclohexyl-phenacyl-amin.

0.2048 g Subst.: 0.5846 g CO<sub>2</sub>, 0.1711 g H<sub>2</sub>O. — 0.3073 g Subst.: 16.6 ccm trockn. N (12.5°, 727 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ON (231.2). Ber. C 77.85, H 9.16, N 6.06. Gef. C 77.85, H 9.35, N 6.19.

Das Brom-campher-sulfonat war noch nach fast einjährigem Stehen ein brauner Sirup. Das Pikrat scheidet sich aus ätherischer Lösung in gelben Krystallen ab, in Alkohol ist es ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in derben, olivgrünen Prismen, die sich nach vorherigem Sintern bei 162—163° verflüssigen.

0.1090 g Subst.: 11.4 ccm trockn. N (18.5°, 775 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ON, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (460.2). Ber. N 12.49. Gef. N 12.18.

Das Methyl-cyclohexyl-phenacyl-amin ist empfindlich gegen Luft-Sauerstoff und absorbiert in ätherischer Lösung Sauerstoff. Dabei wird ein großer Teil weitgehend verändert, eine geringe Menge verwandelt sich in bei 130—135° schmelzende Krystalle, die sich mit den oben erhaltenen identisch erweisen und das Benzoat des Methyl-cyclohexyl-amins vorstellen.

0.1191 g Subst.: 0.3120 g CO<sub>2</sub>, 0.0963 g H<sub>2</sub>O. — 0.1184 g Subst.: 6.1 ccm trockn. N (18°, 765 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (235.2). Ber. C 71.47, H 9.00, N 5.96. Gef. C 71.44, H 9.05, N 6.08.

Es ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Ein synthetisch hergestelltes Präparat zeigt die gleichen Eigenschaften. Das Benzoat tritt bei der Reaktion zwischen Methyl-cyclohexyl-amin und Phenacylbromid in reichlicherer Menge auf, wenn man die Umsetzung nicht im Wasserstoffstrom, sondern bei unbeschränktem Luftzutritt vor sich gehen läßt.

#### *N*-Phenyl-*N*-*p*-tolyl-anthranilsäure. (F.)

15 g *N*-Phenyl-anthranilsäure<sup>33)</sup> werden mit 15 g (1 Mol.) *p*-Jod-toluol, 0.5 g Naturkupfer C, 60 ccm Nitrobenzol und 7.5 g Pottasche 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. lang im Ölbad auf 200—215° erhitzt; nach der ersten Stunde werden noch 5.5 g Pottasche hinzugefügt. Alle Reagenzien müssen so wasserfrei als möglich sein. Unter Entweichen von Kohlensäure tritt allmählich völlige Lösung ein. Aus dem dunkelbraunen Reaktionsgemisch wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Destillationsrückstand vom Kupfer abfiltriert. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die *N*-Phenyl-*N*-tolyl-anthranilsäure als weißgelber, bald krümelig werdender Niederschlag aus; Ausbeute 80—90% d. Th. Empfehlenswert ist die Reinigung über das Natriumsalz (wenigstens bei Verarbeitung größerer Mengen): Man löst die Rohsäure in der berechneten Menge verd. Natronlauge, kocht 15 Min. mit Tierkohle, kühlt das Filtrat stark ab und versetzt langsam mit konz. Natronlauge. Das sich ausscheidende Natriumsalz krystallisiert man nochmals aus Wasser um, so daß es ganz weiß wird. Das Salz enthält 4 Mol. Krystallwasser und verwittert ziemlich leicht an der Luft.

0.3667 g frische, lufttrockne, unverwitterte Krystalle verloren bei 8-stdg. Erhitzen auf 110° 0.0654 g. — 0.4088 g Subst.: 0.0702 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NNa + 4 H<sub>2</sub>O (397.2). Ber. H<sub>2</sub>O 18.14, Na 5.80. Gef. H<sub>2</sub>O 17.84, Na 5.57.

<sup>33)</sup> F. Ullmann, B. 36, 2382 [1903]; R. Maag, Dissertat., Zürich 1907

Große, farblose Tafeln von rhombischem Umriß. In Wasser sehr leicht löslich und durch Zusatz von Natronlauge fast quantitativ fällbar. Die Säure wird aus der wäßrigen Lösung durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, in hellgelben Flocken abgeschieden; aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 173°.

0.1210 g Sbst.: 0.3517 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O. — 0.1358 g Sbst.: 5.7 ccm trockn. N (21.5°, 748 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (303.2). Ber. C 79.16, H 5.65, N 4.63. Gef. C 79.27, H 5.87, N 4.78.

Zentimeterlange, durchsichtige Krystalle von sechsseitigem Habitus und glänzend schwefelgelber Farbe.

Strychninsalz: Molekulare Mengen von Säure (3.6 g) und Strychnin (4 g) werden in 100 ccm siedendem Äthylalkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Strychninsalz in kleinen, dicken, weißen, an der Kolbenwand haftenden Nadeln vom Schmp. 184—185° aus. Schmelzpunkt und Drehung ändern sich durch weiteres 3-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol nicht, obwohl bei jeder Krystallisation etwa  $\frac{1}{6}$  des Materials in der Mutterlauge verbleibt.

0.1320 g Sbst.: 0.3743 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O. — 0.1223 g Sbst.: 6.8 ccm trockn. N (17.8°, 763.5 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (637.3). Ber. C 77.19, H 6.17, N 6.61. Gef. C 77.34, H 6.28, N 6.56.

0.2500 g von jeder der 4 Krystallisationen, in absol. Alkohol zu 20 ccm gelöst, gaben im 2-dm-Rohr die Werte für  $\alpha_D$ : —0.74°, —0.73°, —0.76° und —0.76°. Daraus ergeben sich die Mittelwerte:  $[\alpha]_D = -30^\circ$ ,  $[M]_D = -191^\circ$ . — 0.2500 g der drei letzten Krystallisationen, in Chloroform zu 10 ccm gelöst, gaben für  $\alpha_D$ : —1.86°, —1.88°, —1.87°, mithin  $[\alpha]_D = -37.4^\circ$ ,  $[M]_D = -238^\circ$ .

Chininsalz: 10 g Säure und 10.7 g (1 Mol.) wasserfreies Chinin werden in Alkohol aufgenommen, der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und der sirupöse Rückstand in 8 ccm warmem Benzol gelöst. Bald beginnt die Ausscheidung kleiner, farbloser Krystallnadeln. Um von vornherein eine Trennung in zwei Fraktionen zu erzielen, wurde vor völligem Festwerden abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen (16 g Fraktion A.). Nach völligem Verdampfen der Mutterlauge erstarrte der ganze Rückstand (6 g Fraktion B). Beide Fraktionen wurden jede für sich noch 3-mal aus der etwa 10-fachen Menge Benzol umkrystallisiert. In einem andern Falle wurde die Fraktion A (17.5 g) durch 5-maliges Auskochen mit unzureichenden Mengen Benzol in 5 Teile zerlegt. Sämtliche so gewonnenen Präparate besaßen die gleichen Eigenschaften: sie beginnen bei 154° zu sintern und sind bei 164° klar geschmolzen, enthalten 1 Mol. Krystall-Benzol, von dem sie die Hälfte beim Liegen auf Ton an der Luft ziemlich rasch, den Rest beim Trocknen im Toluolbade abgeben, und weisen gleiches Drehungsvermögen auf.

0.4119 g Sbst., kurze Zeit bis zum Verschwinden des Benzolgeruchs auf einem Uhrglas getrocknet, verloren während 16 Stdn. im Toluolbade 0.0430 g an Gewicht C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (705.4). Ber. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 11.06. Gef. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 10.44.

0.1214 g Sbst., zur Konstanz getrocknet: 0.3404 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (627.4). Ber. C 76.50, H 6.58. Gef. C 76.45, H 6.63.

0.1250 g, im Toluolbade getrocknet und mit absol. Alkohol zu 5 ccm gelöst, 2-dm-Rohr:  $\alpha_D = -3.06^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -61.2^\circ$ ,  $[M]_D = -384^\circ$ .

Cinchonin-, Brucin- und Morphin-salz krystallisierten schlecht oder gar nicht.

#### N-Phenyl-N- $\alpha$ -naphthyl-anthranilsäure. (V.)

5 g N-Phenyl-anthranilsäure, 7.2 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin (1.5 Mol.), 2.5 g Kaliumcarbonat, 0.17 g Kupferchlorür, 0.17 g Naturkupfer C und 20 ccm

Nitrobenzol werden 8 Stdn. im Ölbad auf 185° erhitzt. Reinheit und Wasserfreiheit der benutzten Reagenzien und genaues Einhalten der Temperatur ist Vorbedingung des Gelingens der Reaktion. Nach 5 Stdn. werden 2 g Kaliumcarbonat nachgegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben; man erhält 8 g Rohsäure in graugrünen, krümeligen Flocken (82% d. Th.). Die getrocknete Rohsäure wird mit wenig Alkohol angerieben und sofort abgesaugt. Der Alkohol nimmt viele Verunreinigungen auf und hinterläßt ein Produkt von braungelber Farbe; Schmp. 200—210°. Es wird in wenig mehr als der berechneten Menge 10-proz. Natronlauge gelöst und stark gekühlt. Das Natriumsalz scheidet sich als braunes Harz ab, die Lauge wird abgossen, das Natriumsalz in 400 ccm Wasser aufgenommen und längere Zeit gekocht. Die dabei ausfallenden dunklen Flocken werden heiß abfiltriert und aus dem erkalteten Filtrat die Säure als nunmehr rein gelber Niederschlag ausgefällt, der sich jetzt gut aus Benzol umkrystallisieren läßt. Bei der Reinigung geht  $\frac{1}{4}$  der Rohsäure verloren.

0.1490 g Sbst.: 0.4446 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O. — 0.1702 g Sbst.: 6.2 ccm trockn. N (20°, 764 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (339.3). Ber. C 81.38, H 5.05, N 4.13. Gef. C 81.40, H 5.03, N 4.27.

Schöne gelbe, trikline Krystalle vom Schmp. 226°, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Brucinsalz: 2 g wasserfreies Brucin werden mit 1.72 g (1 Mol.) *N*-Phenyl-*N*- $\alpha$ -naphthyl-anthranilsäure in 80 ccm heißem Alkohol gelöst und die Lösung eingengt. Beim Erkalten erhält man 3.6 g farblose Krystalle vom Schmp. 237°. Diese werden noch 3-mal aus so viel, d. h. etwa der 50-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert, daß immer nahezu die Hälfte in der Mutterlauge verbleibt. Der Schmelzpunkt ändert sich dabei nicht; das Salz enthält 1.5 Mol. Krystallwasser.

0.1272 g Sbst. lufttrocken: 0.3394 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O. — 0.1549 g Sbst. lufttrocken: 7.8 ccm trockn. N (19°, 730 mm). — 0.3410 g lufttrockne Sbst.: Gewichtsverlust im Vakuum bei 80° 0.0128 g.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N + 1.5 H<sub>2</sub>O (760.3). Ber. C 72.59, H 6.10, N 5.53. H<sub>2</sub>O 3.55.  
Gef. „ 72.79, „ 6.05, „ 5.65, „ 3.75.

0.1711 g bei 80° getrocknete Sbst.: 0.4714 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O. — 0.1304 g bei 80° getrocknete Sbst.: 6.7 ccm trockn. N (18°, 732 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (733.6). Ber. C 75.28, H 5.91, N 5.73. Gef. C 75.16, H 5.94, N 5.81.

Präparate verschiedener Herkunft, ein 4-mal umkrystallisiertes und verschiedene Mutterlauge-Krystallisationen, zeigten stets die gleiche Drehung: 0.1278 g, mit Chloroform zu 10 ccm gelöst, 2-dm-Rohr:  $\alpha_D = -0.70^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -27^\circ$ ,  $[M]_D = -200^\circ$ .

Die aus dem Salz mit Salzsäure in Äther zurückgewonnene Säure erwies sich, in Form ihres Natriumsalzes untersucht, als völlig inaktiv.

Morphinsalz: Wie das Brucinsalz aus 3 g Morphin und 3.35 g Säure in 75 ccm Alkohol bereitet; aus der heißen Lösung scheiden sich 5.8 g an der Wand haftende büschelförmige, weiße Nadeln ab, die von 155° ab sintern, bei 174° unt. Zers. klar geschmolzen sind. Wiederholtes Umkrystallisieren aus der 25-fachen Menge Alkohol ändert am Schmp. nichts. Das luft-trockene Salz enthält 4 Mol. Krystallwasser, von denen eines sehr fest haftet.

0.2128 g luft-trockne Sbst.: 0.5390 g CO<sub>2</sub>, 0.1234 g H<sub>2</sub>O. — 0.1719 g luft-trockne Sbst.: 6.3 ccm trockn. N (19°, 728 mm). — 0.4104 g luft-trockne Sbst. verloren im Vakuum-Exsiccator 0.0315 g, im Vakuum bei 80° 0.0424 g an Gewicht.

$C_{17}H_{19}O_3N$ ,  $C_{23}H_{17}O_2N + 4 H_2O$  (696.6).

Ber. C 68.94, H 6.37, N 4.02, 3  $H_2O$  7.76, 4  $H_2O$  10.35.

Gef. „ 69.10, „ 6.49, „ 4.10, „ 7.68, „ 10.33.

0.1600 g Sbst. bei 80° getrocknet: 0.4504 g  $CO_2$ , 0.0844 g  $H_2O$ . — 0.2003 g Sbst. bei 80° getrocknet: 8.2 ccm trocken. N (22°, 730 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ ,  $C_{23}H_{17}O_2N$  (624.5). Ber. C 76.89, H 5.81, N 4.49. Gef. C 76.80, H 5.88, N 4.55.

Häufig umkrystallisierte Proben und Mutterlaugen-Krystallisationen zeigten auch hier immer die gleiche Drehung. 0.1215 g, in Chloroform zu 10 ccm gelöst:  $\alpha_D = -1.61^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -66.3^\circ$ ,  $[M]_D = -415^\circ$ . Die aus dem Morphinsalz wiedergewonnene Säure war optisch inaktiv.

### 345. Ernst Maschmann: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, I.: Über carboxylierte aromatische Arsensäuren und Arsenverbindungen.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 25. Juli 1924.)

Carboxylierte aromatische Arsensäuren und Arsenverbindungen sind mehrere bekannt geworden<sup>1)</sup>. Die Einführung der Carboxygruppe in den Benzolkern von Arsenverbindungen setzt deren therapeutische Wirkung herab, so daß Paul Ehrlich der Carboxygruppe eine dystherapeutische Wirkung zuerkannte. Im nachfolgenden werden einige neu dargestellte carboxylierte Arsensäuren beschrieben, die für eine Arbeit, deren Ergebnisse später veröffentlicht werden sollen, benötigt wurden.

Durch die schöne Reaktion von H. Bart<sup>2)</sup> gelingt es meist leicht, wenn auch manchmal mit geringer Ausbeute, den Arsensäurerest in den Kern aromatischer Verbindungen einzuführen. Zur Gewinnung der 2-Carboxy-5-nitro-phenyl-1-arsensäure (II) wurde nach Bart die o-Methylphenylarsensäure dargestellt, diese nach den Angaben von P. Karrer<sup>3)</sup> in die 2-Methyl-5-nitro-phenylarsensäure (I) verwandelt, und in letzterer die Methylgruppe mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zur Carboxygruppe oxydiert. Die Oxydation ergibt eine befriedigende Ausbeute. Die Reduktion der Nitro-methyl-phenylarsensäure (I) und der Nitro-carboxy-phenylarsensäure (II) zu den betreffenden Amino-säuren (VI), (III) gelingt, sowohl mit Natrium-amalgam in methylalkoholischer Lösung, als auch mit Ferrosulfat in wäßrig-alkalischer Lösung, doch ist die Ausbeute durch Bildung von unvollständig reduzierten Arsensäuren mäßig. Die Aminogruppe läßt sich unter anderem acylieren und diazotieren. Die schwefelsaure Diazolösung der Säure III liefert durch Verkochen die 2-Carboxy-5-oxy-phenyl-1-arsensäure (IV), deren Isolierung verlustreich ist.

Durch Verrühren der Diazolösung mit einer Kupfercyanür-Lösung und durch Verseifen des entstandenen Nitrils mit Ätzkali gelangt man zur 2,5-Dicarboxy-phenylarsensäure (V). Die Säure VI diente weiterhin als Ausgangskörper zur Darstellung der 2-Methyl-5-carboxy-phenylarsensäure (VII). Die Diazolösung der Säure VI wird mit einer Kupfercyanür-

<sup>1)</sup> W. La Coste, A. 208, 1 [1881]; A. Michaelis, A. 320, 271 [1901]; O. und R. Adler, B. 41, 933 [1908]; A. Berthelm, B. 41, 1857 [1908]; R. Kahn und L. Benda, B. 41, 3861 [1908]; A. Michaelis, B. 48, 870 [1915]; P. Karrer, B. 48, 1058 [1915].

<sup>2)</sup> A. 429, 55 [1922].

<sup>3)</sup> P. Karrer, l. c.