

Molekulares Leitvermögen<sup>1)</sup>  $\left( \frac{\text{spec. Leitvermögen}}{\text{Normalität}} \right)$   
bestimmt bei 25°.

	in $\frac{1}{52.53}$ normaler Lösung Disso- ciationsgrad		in $\frac{1}{105.3}$ normaler Lösung Disso- ciationsgrad		Affinitäts- constante
der <i>r</i> -Trioxylglutarsäure (Präparat Otto Ruff)	61.38	17.44 pCt.	82.92	23.56 pCt.	0.069
der <i>i</i> -Trioxylglutarsäure (Präp. Emil Fischer)	59.50	16.90 »	81.56	23.17 »	0.066
der <i>l</i> -Trioxylglutarsäure {	82.05	23.31 »	107.5	23.54 »	} 0.132
2 Lösungen . . . . }	82.35	23.40 »	107.9	30.65 »	
Mittel	82.21	23.36 pCt.	107.7	30.60 pCt.	

In der Hoffnung, für dieses eigenthümliche Verhalten der Säure eine Erklärung in der Molekulargrösse zu finden, bestimmte ich letztere durch Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung. Sie ergab den Werth 161, während der Formel  $C_5H_7O_7$  180 entspricht ( $p = 1.0177$   $t = 0.180^\circ$ ); hiernach ist also die Säure in Lösung in ihre optischen Antipoden gespalten, während ihre Affinitätsconstante nach den Untersuchungen von Ostwald<sup>2)</sup> u. A. auf das Gegentheil schliessen liesse.

## 78. W. Marckwald und Alb. Fhr. v. Droste-Huelshoff: Ueber die Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumbase.

[Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das Chlorid der in der Ueberschrift genannten Base beansprucht deswegen ein hervorragendes theoretisches Interesse, weil es nach einer vor acht Jahren erschienenen Mittheilung Le Bel's<sup>3)</sup> gelungen zu sein schien, dieses Salz aus der synthetisch erhaltenen Verbindung durch Pilzvegetation in optisch-activer Form zu erhalten. Es war dies der erste und noch jetzt einzige Fall einer optisch-activen Ver-

<sup>1)</sup> Das Molekulargewicht der Racemverbindung wurde gleich dem der *i*- und *l*-Säure gesetzt. Als molekulares Leitvermögen bei unendlich grosser Verdünnung wurde 352 angenommen, wie Ostwald bei anderen, aus 20 Atomen bestehenden Säuren gefunden hat.

<sup>2)</sup> Ostwald, Journ. für prakt. Chem. 32, 340.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 112, 724.

bindung, welche an Stelle des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, mit welchem sonst optische Activität verknüpft zu sein pflegt, ein »asymmetrisches« Stickstoffatom enthielt. Dass die räumliche Lagerung der Atome im Molekül einer Verbindung, welche an einem Stickstoffatom fünf verschiedene Gruppen enthält, unabhängig von jeder weitergehenden Hypothese über die Art dieser Lagerung Asymmetrie bedingt, und dass demgemäss eine solche Verbindung in zwei enantiomorphen und optisch-activen Formen auftreten könnte, erscheint so plausibel, dass mit der Beobachtung Le Bel's seither als mit einer feststehenden Thatsache gerechnet worden ist, obwohl die kurze Mittheilung dieses Forschers über seine Entdeckung in anderer Hinsicht zu Bedenken Anlass giebt.

Die oben citirte Abhandlung Le Bel's lässt zunächst jede nähere Angabe über den Weg, auf welchem er zu seinen Salzen gelangt ist, vermissen. Es wird nur mitgetheilt, dass die Radicale in das Ammoniakmolekül in der Reihenfolge: Isobutyl, Propyl, Aethyl, Methyl eingeführt worden sind. Dagegen werden die noch unbekannten Zwischenproducte: Isobutylpropylamin und Isobutylpropyläthylamin ebenso wenig wie die endlich erhaltene Ammoniumverbindung beschrieben. Es fehlt jeder analytische Beleg dafür, dass der Autor das Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid überhaupt in Händen hatte. Es werden zwar Chloroplatinat, Chloroaurat, Acetat u. s. w. der Base erwähnt, aber weder in Bezug auf Schmelzpunkt noch Löslichkeit beschrieben.

Liessen uns schon diese Ungenauigkeiten eine Wiederholung der Le Bel'schen Versuche erwünscht erscheinen, so noch mehr die eigenthümlichen Beobachtungen, die der Autor an dem von ihm erhaltenen, optisch-activen Salze selbst gemacht hat. Die beobachtete Drehung betrug nur  $-25'$  und  $-30'$ , das berechnete Drehungsvermögen allerdings  $-7^\circ$  bis  $-8^\circ$ . Durch die Ueberführung des activen Chlorids in das Platinsalz und Regeneration des Chlorids aus letzterem Salze durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff hatte das Chlorid seine Activität eingebüsst. Andere Versuche zur Reindarstellung eines activen Salzes scheinen ein ähnliches Ergebniss gehabt zu haben.

Unsere Versuche, über die im Folgenden kurz<sup>1)</sup> berichtet werden soll, haben die Le Bel'schen Beobachtungen nicht bestätigt. Soweit ein negatives Ergebniss überhaupt auf beweisende Kraft Anspruch erheben darf, halten wir uns für berechtigt, die Zuverlässigkeit jener Beobachtungen anzuzweifeln, so lange dieselben nicht durch überzeugendere Mittheilungen ergänzt werden, als sie bisher vorliegen.

Wir gingen vom käuflichen Aethylamin aus, welches wir mit *p*-Toluolsulfochlorid und Natronlauge in das *p*-Toluolsulfäthyl-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Darstellung derselben wird demnächst der Eine von uns in seiner Inauguraldissertation geben.

amid überführten. Diese Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligoïn bei 63—64°<sup>1)</sup>. Aus ihr wurde nach dem Hinsberg'schen Verfahren durch Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis und Isobutylbromid in verschlossenen Flaschen auf 100° bis zur neutralen Reaction das *p*-Toluolsulfäthylisobutylamid dargestellt, ein Oel, welches nach dem Durchschütteln mit Alkali zur Entfernung von etwa anhaftendem *p*-Toluolsulf-äthyl-amid völlig rein ist.

Aus dem *p*-Toluolsulf-äthyl-isobutylamid wurde durch Spaltung mit Schwefelsäurechlorhydrin nach dem kürzlich<sup>2)</sup> von uns beschriebenen Verfahren das

#### Aethyl-isobutyl-amin

gewonnen. Diese Base siedet nach dem Entwässern erst über Stangenkali, dann über Baryumoxyd, constant bei 98°. Ein Theil wurde in die Nitrosoverbindung verwandelt, welche bei 193° siedet. Eine Stickstoffbestimmung dieser Verbindung ergab:

$C_6H_{14}N_2O$ . Ber. N 21.54. Gef. N 21.76.

Die aus der Nitrosoverbindung durch Spaltung mit Salzsäure regenerirte Base zeigte die Eigenschaften des Ausgangsmaterials.

Das Chlorid des Aethyl-isobutylamins bildet weisse, luftbeständige Krystalle, sehr löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Aether. Schmp. 209° unter geringer Zersetzung. Das Platindoppelsalz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und schmilzt bei 201° unter Zersetzung.

$(C_6H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 31.78. Gef. 31.78.

Aus der vorbeschriebenen Base wurde das

#### Methyl-äthyl-isobutylamin

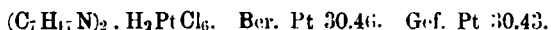
nach der Ladenburg'schen Methode<sup>3)</sup> durch Kochen mit methylschwefelsaurem Natrium in wässriger Lösung dargestellt. Die Lösung wird erst nach mehrtägigem Kochen neutral. Sie wird dann zur Zerstörung der Methylschwefelsäure mit Salzsäure abgedampft, und auf Zusatz von Alkali die flüchtigen Basen abdestillirt. Im wässrigen Destillat befindet sich ein Gemenge von Aethyl-isobutyl-amin mit der tertiären Base. Zur Isolirung der letzteren wird die Lösung mit Alkali und Benzolsulfochlorid behandelt, wodurch nur die secundäre Base in das Benzolsulfamid verwandelt wird. Die von Neuem abgetriebene Base wird durch Kali aus der Lösung abgeschieden und ist nach dem Trocknen über festem Kali und Destillation über Baryumoxyd völlig rein. Sie siedet constant bei 105°.

<sup>1)</sup> Remsen u. Palmer, Amer. chem. Journ. 8, 241, geben Schmp. 58° an.

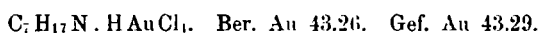
<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 3261.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1622.

Das Chlorid ist zerfliesslich. Das Platindoppelsalz ist in Wasser ziemlich, in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 197° unter Zersetzung

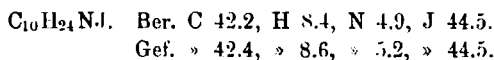


Das Gold doppelsalz ist schwer löslich in Wasser und schmilzt bei 99°



#### Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumjodid.

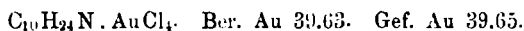
Dieses Salz entsteht nahezu quantitativ, wenn die vorbeschriebene Base mit der berechneten Menge Propyljodid im geschlossenen Rohr etwa 20 Stunden auf 100° erhitzt wird. Die Masse ist dann nach dem Erkalten fast vollständig in weissen Krystallen erstarrt. Noch anhaftende, flüchtige Base und Propyljodid werden durch Erhitzen der Krystalle auf dem Wasserbade entfernt. Alsdann ist das Ammoniumjodid ohne Weiteres völlig rein. Es ist leicht löslich in Wasser. Alkohol, Chloroform, nicht in Aether. Es schmilzt bei 196.5°. Der Schmelzpunkt bleibt nach dem Umkrystallisiren constant.



Die aus dem Jodid mit Silberoxyd abgeschiede Base krystallisirt nicht, das Chlorid ist zerfliesslich, das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Es schmilzt bei 236° unter Zersetzung



Das Gold doppelsalz ist anscheinend quantitativ unlöslich in Wasser, dagegen in Alkohol, besonders in der Hitze, löslich. Es schmilzt bei 103°



Zu den Spaltungsversuchen mit Pilzen wurde das Chlorid in 5-procentiger Lösung verwandt, weil sich aus der Angabe Le Bel's, dass die Lösung seines Chlorides — 25 bis — 30° Drehung zeigte, während er die spec. Drehung zu — 7 bis — 8° schätzte, entnehmen liess, dass diese Lösung annähernd 6-procentig gewesen war. Rohe Schimmelpilze, welche wir in Form theils von Sporen, theils von Mycel in diese Lösung mit oder ohne Zusatz von Nährsalz, mit oder ohne Sterilisiren einführten, wollten anfänglich nicht gedeihen. Schliesslich aber zeigte sich in einer weder mit Nährsalz versetzten noch sterilen Lösung spontan, wahrscheinlich in Folge einer Infection bei früheren Versuchen, eine Pilzbildung. Nach lebhafter Entwicklung des Pilzes wurde derselbe in Reinculturen

gezüchtet und die Reincultur<sup>1)</sup>, sowohl in sterile wie in nicht sterilisirte Chloridlösung eingepft. In beiden entwickelte der Pilz sich schnell. Von diesen Lösungen wurden nun nach drei, fünf, acht, zehn Wochen Proben genommen und in einem Polarisationsapparat, der sichere Ablesung von Minuten gestattet, im 20-cm-Rohr geprüft und durchweg völlig inactiv befunden.

Wenn wir es nun auch nach diesen Ergebnissen bezweifeln müssen, dass das Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid durch Pilze unter Erhaltung des einen, activen Bestandtheiles zerlegt werden kann, so liegt es uns gleichwohl fern, die »Asymmetrie« dieser Verbindung zu bestreiten. Im Gegentheil halten wir es für höchst wahrscheinlich, dass diese Ammoniumbase und ihre Salze in optisch-active Formen zerlegbar sind. Wir haben daher eine Spaltung durch Ueberführung der Base in Salze mit optisch-activen Säuren zu erreichen gesucht. Diese Versuche scheiterten indessen daran, dass es uns bisher nicht gelang, ein solches Salz zur Krystallisation zu bringen. Geprüft wurden neutrales und saures Tartrat, neutrales und saures Camphorat, endlich das mandelsaure Salz.

Wir beabsichtigen, die Frage des »asymmetrischen« Stickstoffatoms<sup>2)</sup> nunmehr auf einem anderen Wege zu prüfen. Wenn man in einem Atomcomplex, welcher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, gleichgültig ob activ oder racemisch, ein »asymmetrisches« Stickstoffatom entstehen lässt, so ist die Entstehung zweier stereoisomerer Verbindungen zu erwarten. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen und bitten wir die verehrten Fachgenossen, uns die ungestörte Fortführung derselben zu überlassen.

---

<sup>1)</sup> Wir sind bei diesen Versuchen durch die Herren Prof. Dr. Lindner und Dr. Henneberg vom hiesigen Institut für Gährungsgewerbe durch Rath und That in der ausgiebigsten Weise unterstützt worden, wofür wir nicht verfehlen wollen, auch an dieser Stelle unsern ergebensten Dank auszusprechen. Herr Dr. Henneberg ist mit der Identificirung des Pilzes noch beschäftigt, hält denselben aber mit grosser Wahrscheinlichkeit für *Penicillium glaucum*.

<sup>2)</sup> Wir verstehen hier, wie im Vorausgehenden, unter »asymmetrischem« Stickstoff nur solchen, der mit fünf verschiedenen Radicalen verbunden ist.

---