

525. Edgar Wedekind: Zur Charakteristik stereoisomerer Ammoniumsalze<sup>1)</sup>.

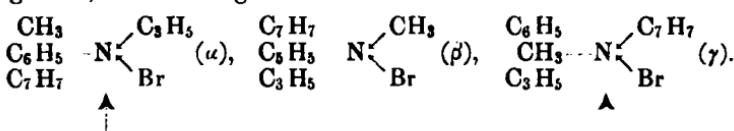
(Eingegangen am 8. December.)

In einer früheren Mittheilung über das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom<sup>2)</sup> habe ich gezeigt, unter welchen Bedingungen gut krystallisierte stereoisomere Ammoniumsalze erhalten werden können. Während nun die Salze des  $\alpha$ -Benzylallylmethylphenylammoniumhydroxyds in vorzüglicher Ausbeute gewonnen wurden, sodass ein eingehendes Studium der Derivate derselben möglich war, konnten die Halogensalze der  $\beta$ -Reihe<sup>x</sup> nur zum geringen Theil in krystallisirter Form erhalten werden. Um nun dem Einwand zu begegnen, dass die fragliche Isomerie nicht durch verschiedene räumliche Lagerung, sondern durch Bindungsisomerie, d. h. durch Wanderung der Doppelbindung im ungesättigten Radical (Allyl) hervorgerufen worden sei, wurden zunächst die Halogensalze beider Basen einem eingehenden krystallographischen und chemischen Vergleich unterzogen.

Die krystallographische Prüfung, deren Resultate ich wiederum dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Hrn. Dr. A. Fock verdanke, hat ergeben, dass Jodid, Bromid und Chlorid der  $\alpha$ -Ammounbase unter einander völlig isomorph sind.

Auch die von den Chloriden sich ableitenden Salze der Gold- und Platin-Chlorwasserstoffssäure konnten wenigstens durch die eine oder andere Eigenschaft charakterisiert werden.

Die Bromide wurden analog den Jodiden durch Addition der correspondirenden Bromalkyle an die betreffenden tertären Amine dargestellt, wie aus folgendem Schema erhellt:



Das  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Bromid sind wiederum identisch, während das  $\beta$ -Bromid eine isomere Form darstellt.

Die Angaben über das bereits früher eingehend beschriebene  $\alpha$ -Jodid<sup>x</sup> können nunmehr durch folgende Mittheilungen über das Bromid und Chlorid ergänzt werden.

$\alpha$ -( $\gamma$ -)Benzylallylmethylphenylammoniumbromid.

Aequimolekulare Mengen Benzylmethylanilin und Allylbromid werden gemischt und längere Zeit bei gelinder Temperaturerhöhung

<sup>1)</sup> Fünfte Mittheilung über das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 517—529.

sich selbst überlassen: das nicht in Reaction getretene Oel wird abgegossen und die gebildeten Krystalle mit Aether gewaschen. Das durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aceton gereinigte Salz schmilzt unscharf unter Zersetzung zwischen 161—163°.

0.1507 g Sbst.: 0.3524 g CO<sub>2</sub>, 0.0858 g H<sub>2</sub>O.

0.1496 g Sbst.: 5.5 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{17}H_{20}NBr$ . Ber. C 64.15, H 6.28, N 4.4.  
Gef. » 63.79, » 6.37, » 4.28.

Schneller erfolgt die Darstellung des » $\alpha$ -( $\gamma$ )-Bromids« durch Vereinigung von Allylmethylanilin mit Benzylbromid: das so gewonnene Salz schmilzt ebenfalls bei 161—163°.

0.3205 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{17}H_{20}NBr$ . Ber. N 4.4. Gef. N 4.41.

Leicht löslich in warmem Alkohol und lauwarmem Wasser; beim Kochen in wässriger Lösung trübt sich die anfangs klare Lösung unter Ausscheidung von Oeltröpfchen, die erst auf Zusatz von ver-dünnten Säuren wieder verschwinden.

Die kristallographische Untersuchung hat die Annahme über die Identität der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Combination bestätigt:

» $\alpha$ -( $\gamma$ )-Bromid« (isomorph mit dem » $\alpha$ -Jodid«)

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.88888 : 1 : 0.65854.

Beobachtete Formen: m = {110}  $\infty$  P, r = {101}  $\bar{P}$   $\infty$ , n = {120}  $\infty$   $\check{P}$ ? und b = {010}  $\infty$  P  $\infty$ .

Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und etwa bis zu 6 mm lang und 1½ mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht m {110} regelmässig vor, während n {120} und b {010} mehr zurücktreten oder auch wohl ganz fehlen. Sämtliche Flächen geben gute Spiegelbilder. Irgend welche Anzeichen für Hemiëdrie oder Hemimorphie nicht vorhanden.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = (110) : (110) = 83° 16'		—
r : r = (101) : (101) = 73° 4'		—
b : n = (010) : (120) = 29° 23'		29° 21½'
r : m = (101) : (110) = 63° 33'		63° 35'
r : n = (101) : (120) = 73° 0'		73° 2'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = c (001).

Erste Mittellinie = Axe b.

Durch die Prismenflächen m {110} tritt je eine optische Axe aus, und zwar scheinbar um ca. 45° geneigt gegen die zugehörige Normale in der Richtung zur Achse b.

Aus der wässrigen Lösung des Bromids wird durch Jodkalium ein weisser Niederschlag gefällt, der nach dem Umkristallisieren alle Eigenschaften des  $\alpha$ -( $\gamma$ )-Jodids zeigt.

$\alpha$ -Benzylallylmethylphenylammoniumchlorid,  $C_{17}H_{20}NCl$ .

10 g  $\alpha$ -Jodid wurden in warmer, wässriger Lösung mittels der berechneten Menge frisch bereiteten Silberoxydes in die Ammoniumbase verwandelt, dann wurde mit concentrirter Salzsäure stark sauer gemacht und die so gewonnene Lösung des Chlorides unter stark verminderter Druck bei  $50-60^\circ$  zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in warmem Alkohol aufgenommen und langsam mit Aether gefällt; zur Analyse wurde abermals aus Alkohol-Aether umkristallisiert und im Exsiccator für die Analyse getrocknet:

0.204 g Sbst.: 7.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitrat.

$C_{17}H_{20}NCl$ . Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 12.79.

Das  $\alpha$ -Chlorid schmilzt bei  $152-154^\circ$  und bildet messbare, rhombische Spiesse bei langamer Krystallisation aus Alkohol-Aether.

Krystallsystem: rhombisch (isomorph mit dem Jodid und dem Bromid).

Beobachtete Formen:  $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$  und  $r = \{100\} \bar{P} \infty$ .

Die trüben Krystalle sind blättersförmig nach dem Pinakoid  $b \{010\}$  und etwa bis zu 4 mm lang bzw. breit und  $\frac{1}{5}$  mm dick. Die Randflächen  $r \{101\}$  waren nicht messbar; es wurde deshalb der ebene Winkel auf dem Pinakoid  $b \{010\}$  mit Hülfe des Mikroskopes bestimmt.

$$\begin{array}{c} \text{Beobachtet} \\ r:r = (101):(\bar{1}01) = \text{ca. } 73^\circ. \end{array}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen =  $\{001\}$ .

Erste Mittellinie = Axe b.  $2E = \text{ca. } 100^\circ$  (nach Schätzung).

Die Dispersion der Axen ist bei der trüben und unvollkommenen Beschaffenheit des Materials nicht zu erkennen.

Das  $\alpha$ -Chlorid ist in den meisten organischen Solventien ziemlich leicht löslich, in Ligroin und Aether aber unlöslich. In kaltem Wasser ist es ebenfalls spielend leicht löslich; erhitzt man jedoch die klare Lösung, so bildet sich bei der ersten Dampfblase eine intensive Trübung unter Ausscheidung von Oeltröpfchen und die anfangs neutrale Lösung reagiert nach  $\frac{1}{2}$ -ständigem Kochen sauer. Durch Leitfähigkeitsbestimmungen konnte festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit einer gekochten Lösung im Vergleich zu einer ungekochten in Folge der Gegenwart von freier Säure beträchtlich zugenommen hat.

$\alpha$ -Benzylallylmethylphenylammoniumchlorid (kalt gelöst<sup>1)</sup>).

v	64	128	256	512	1024
$\mu$ bei 25°	92.9	95.0	101.0	102.2	—

Dasselbe nach halbstündigem Kochen.

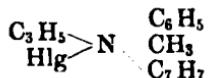
$\mu$ bei 25°	187.4	141.8	144.2	139.0	140.3
---------------	-------	-------	-------	-------	-------

Da, wie schon oben erwähnt, auch eine kalt bereitete Lösung des » $\alpha$ -Bromids« beim Kochen sich stark trübt, so ist anzunehmen, dass in heißen Lösungen neben der gewöhnlichen Dissociation eine partielle Abspaltung von tertiärem Amin in der Weise erfolgt, dass unter Mitwirkung des Wassers zugleich Halogenwasserstoffsäure und der dem grössten Alkylradical entsprechende Alkohol entsteht:



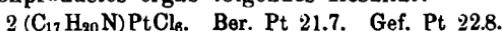
Durch Zugabe von Mineralsäuren wird das Gleichgewicht aufgehoben und die durch Oeltropfen getrübte Flüssigkeit wird wieder klar. Ich beabsichtige, diesen hydrolytischen Process, der auf die Abnahme der Stabilität derartiger Salze in wässriger Lösung ein interessantes Licht wirft, auf physikalisch-chemischem Wege quantitativ zu verfolgen.

Da nun die heißen Lösungen des Bromids und besonders des Jodids den furchtbar stechenden Geruch des Benzylbromids bezw. Benzyljodids entwickeln, so erscheint nebenher eine directe Abspaltung von Halogenalkyl aus dem nichtionisirten Anteil des Salzes denkbar. Es wäre daraus zu folgern, dass aus dem System



das grösste<sup>2)</sup> Radical »Benzyl« abgespalten wird, trotzdem die Bildung desselben durch Addition von Allylhalogen an Methylbenzylanilin erzielt werden konnte.

Das  $\alpha$ -Benzylallylmethylphenylammoniumchloroplatinat fällt als sehr schwer löslicher, gelblich-weißer Niederschlag aus, von dem nur ein Theil durch Auskochen mit sehr viel Wasser in kleinen, unansehnlichen Nadeln erhalten werden kann. Die Analyse [des amorphen Rohproduktes ergab folgendes Resultat:



<sup>1)</sup> Aus den gewonnenen Daten liessen sich keine Schlüsse über den Dissociationsgrad des asymm. Chlorids ziehen; immerhin ist ein Vergleich mit der Leitfähigkeit des Chlorkaliums von Interesse:

v	64	128	256	512	1024
$\mu$	127.6	131.1	124.6	188.6	142.3 (nach Ostwald).

<sup>2)</sup> Vergl. die analogen Beobachtungen von Claus und dessen Schülern: diese Berichte 19, 2785 ff. und 17, 1324 ff.

Das Chloroaurat des » $\alpha$ -Chlorids« ist dem Platinat sehr ähnlich; es bildet ein gelbliches, amorphes Pulver, das bei 90—94° schmilzt und nur aus viel siedendem Wasser in kleinen, gelben Nadeln gewonnen werden kann.

Aus diesen Beobachtungen dürfte hervorgehen, dass bei der  $\alpha$  ( $\gamma$ )-Combination keine Wanderung der Doppelbindung eingetreten ist, da die auf beiden Wegen gewonnenen Jodide, Bromide und Chloride identisch sind, und da ferner die Addition des Allylhalogens an Benzylmethylanilin ( $\alpha$ ) in der Kälte erfolgt, während eine Isomerisation nur bei der Darstellung des höheren Temperaturen ausgesetzten Allylmethylanilins ( $\gamma$ ) denkbar ist.

Schwieriger ist diese Beweisführung in der  $\beta$ -Reihe, da es bisher maugels guter Ausbeuten nicht gelang, die asymmetrische Ammoniumbase rückwärts in den dem grössten Radical entsprechenden Alkohol und in das correspondirende Amin zu zerlegen; wohl aber konnten das Bromid und Chlorid chemisch und krystallographisch charakterisiert werden. Es ergab sich, dass die Stereoisomerie sich auch in den Doppelsalzen mit Goldchlorid und Platinchlorid erhält; die früher gegebene Beschreibung des » $\beta$ -Jodids« kann jetzt durch folgende Daten ergänzt werden:

$\beta$  - Benzylallylmethylphenylammoniumbromid.

Aequimolekulare Mengen Benzylallylanilin<sup>1)</sup> (Sdp. 210—225° bei 46 mm) und frisch bezogenes Brommethyl wurden in zugeschmolzenen Röhren bei Wintertemperatur einige Monate sich selbst überlassen: es hatte sich eine geringe Menge tafelartiger Krystalle gebildet, die von dem anhaftenden Oel durch Abpressen befreit wurden.

Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus wenig lauwarmem Wasser oder Chloroform-Aceton wurden fast farblose, wohlausgebildete, monokline Tafeln erhalten, die zur Analyse im Exsiccator getrocknet wurden:

0.0478 g Sbst.: 1.52 ccm  $1/10$  n-Silbernitrat.

$C_{17}H_{20}NBr$ . Ber. Br 25.15. Gef. Br 25.43.

Der Schmelz- bzw. Dissociations-Punkt liegt bemerkenswerth niedriger, als derjenige des  $\alpha$ -( $\gamma$ )-Bromids, nämlich bei 105—107°; das » $\beta$ -Bromid« ist specifisch schwerer, als das  $\alpha$ -( $\gamma$ )-Bromid. Es liegen also ähnlich wie bei den Jodiden, charakteristische Unterschiede der Stereoisomeren vor; diese gewinnen an Interesse durch die nachstehend mitgetheilte krystallographische Untersuchung, die das Auftreten von hemiédrischen Flächen am » $\beta$ -Bromid« wahrscheinlich macht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 521.

Krystallsystem: monoklin, hemiédrisch?

$$a : b : c = 1.1128 : 1 : 1.3084.$$

$$\beta = 71^\circ 45'.$$

Beobachtete Formen:  $c = \{001\}$  o P,  $m = \{110\} \infty P$ ,  $o = \{\bar{1}\bar{1}1\} + P$ ,  
 $a = \{100\} \infty P \infty$ ,  $w = \{\bar{1}\bar{1}2\} + \frac{1}{2}P$ ,  $q = \{021\} 2 P \infty$ .

Die Krystalle sind tafelförmig nach  $c \{001\}$  und etwa bis zu 4 mm lang bzw. breit und 1 mm dick. Von den angeführten Randformen treten  $a \{100\}$  und  $q \{021\}$  nur untergeordnet auf oder fehlen auch wohl ganz. Die wenigen, allseitig frei ausgebildeten Individuen lassen Hemiédrie erkennen. Die Form  $w \{\bar{1}\bar{1}2\}$  zeigte immer nur die hintere Hälfte der Flächen, und von den Formen  $m \{110\}$  und  $o \{\bar{1}\bar{1}1\}$  waren zwar beide Hälften vorhanden, aber sie unterschieden sich durch Grösse und Glanz in sehr deutlicher Weise. In Hinsicht auf die geringe Zahl der gut ausgebildeten Individuen ist es indessen nicht ganz ausgeschlossen, dass die Verhältnisse durch die Auflagerung bedingt sein könnten.

	Beobachtet	Berechuet
$m : c = (110) : (001) = 77^\circ 34'$	—	—
$o : c = (1\bar{1}1) : (001) = 69^\circ 17'$	—	—
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1) = 88^\circ 10'$	—	—
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 93^\circ 13'$	93^\circ 10'	—
$o : a = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}00) =$	—	61^\circ 7'
$c : q = (001) : (021) = 68^\circ 9'$	68^\circ 5'	—
$a : q = (100) : (021) = 83^\circ 0'$	83^\circ 17'	—
$w : c = (\bar{1}\bar{1}2) : (001) = 45^\circ 29'$	45^\circ 40'	—
$w : w = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}\bar{1}2) = 64^\circ 32'$	64^\circ 18'	—
$w : a = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}00) =$	—	76^\circ 24'
$o : m = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}10) = 80^\circ 6'$	80^\circ 1'	—
$q : m = (021) : (\bar{1}10) =$	—	53^\circ 36'
$q : o = (021) : (\bar{1}\bar{1}1) = 38^\circ 52'$	38^\circ 58'	—
$q : o = (021) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 58^\circ 57'$	59^\circ 7'	—
$q : w = (021) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	—	76^\circ 32'
$q : w = (021) : (\bar{1}\bar{1}\bar{2}) = 40^\circ 54'$	41^\circ 1'	—
$w : o = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}\bar{1}1) = 79^\circ 52'$	79^\circ 52'	—
$w : m = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}10) = 77^\circ 5'$	77^\circ 0'	—

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch  $c \{001\}$  tritt eine Axe sehr angenähert normal aus.

Das Chlorid der  $\beta$ -Benzylallylmethylphenylammoniumbase konnte ebensowenig wie das » $\alpha$ -Chlorid« direct durch Addition des

entsprechenden Alkylchlorides dargestellt werden, sondern nur indirect aus dem zugehörigen Jodid oder Bromid.

Zu diesem Zweck wird 1 g » $\beta$ -Jodid« mittels Silberoxyd in die freie asymmetrische Ammoniumbase verwandelt; nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die Lösung des erhaltenen Chlorids im Vacuum bei ca. 60° abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit Aether gefällt. Nach tagelangem Stehen unter zeitweiligem Zusatz von Aether, haben sich kleine, glänzende Prismen ausgeschieden, die, an den Wandungen des Gefäßes haftend, direct mit Aether abgewaschen und durch Abkratzen auf einem Uhrglas gesammelt werden.

Das » $\beta$ -Chlorid« schmilzt bezw. zersetzt sich zwischen 113—116° (Zersetzungspunkt des » $\alpha$ -Chlorids« 152—154°), etwas oberhalb dieser Temperatur wird der Schmelzfluss röhlich, dann schmutzig-braun.

Die krystallographische Untersuchung, die erst kürzlich von Hrn. Dr. A. Fock ausgeführt wurde, hat folgende Resultate geliefert.

$\beta$ -Chlorid.

Isomorph mit dem » $\beta$ -Bromid«.

Krystalsystem: monoklin.

$a : b : c = 1.054 : 1 : 1.260$ .

$\beta = 71^\circ 40'$ .

Beobachtete Formen:  $c = \{001\} \text{ o } P$ ,  $m = \{110\} \infty P$ ,  $o = \{\bar{1}11\} + P$ ,  
 $q = \{021\} 2 P \infty$  und  $b = \{010\} \infty P \infty$ .

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach der Basis  $c \{001\}$  und von sehr geringer Grösse. Nur einzelne Individuen zeigten Dimensionen bis zu etwa  $\frac{3}{4}$  mm und bei dem geringen Glanz der Flächen musste man sich meist mit Schimmermessungen begnügen. Von den angegebenen Randformen herrschen  $o \{\bar{1}11\}$  und  $q \{021\}$  vor, während  $m$  mehr zurücktritt;  $b \{010\}$  wurde nur an einem Individuum beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 88^\circ 26'$	—	
$o : c = (111) : (001) = 69^\circ 48'$	—	
$m : c = (110) : (001) = 77^\circ 30'$	—	
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = —$	93° 1'	
$c : q = (001) : (021) = (\text{ca.}) 68^\circ$	67° 19'	

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch  $c \{001\}$  tritt eine optische Axe angenähert normal aus.

» $\beta$ -Chlorid« und » $\beta$ -Bromid« sind also isomorph und gehören dem monoklinen Systeme an, während das » $\beta$ -Jodid« den früheren Mit-

theilungen zur Folge im rhombischen System krystallisiert und somit aus der isomorphen Reihe heraus zu fallen scheint.

Diese Beobachtung ist um so merkwürdiger, als das Chlorid aus dem Jodid gewonnen wurde, während das Bromid durch direkte Addition dargestellt wurde. Das » $\beta$ -Jodid« besteht nun aus lamellaren Durchwachszwillingen monokliner Individuen; da nun aber die hieraus resultirende monokline Form sich nur höchst gezwungen auf die monokline Form des Bromids bzw. Chlorids zurückführen lässt, erscheint es einfacher, anzunehmen, dass das » $\beta$ -Jodid« dimorph!) ist und beide Modificationen dem monoklinen System angehören, sowie, dass die vorliegende Form die nicht-isomorphe ist. Durch Wechsel der Krystallisationstemperatur hoffe ich die noch fehlende isomorphe Modification zu gewinnen.

Sehr charakteristisch sind das Gold- und Platin-Doppelsalz des » $\beta$ -Chlorids«: sie sind etwas leichter löslich, als diejenigen des » $\alpha$ -Chlorids« und zeichnen sich durch hervorragende Krystallis-fähigkeit aus.

Das  $\beta$ -Benzylallylmethylphenylammoniumchloroplatinat fällt als gelblich-weißer Niederschlag aus, der sich in viel siedendem Wasser löst, um beim Erkalten in langen, bräunlich-gelben Nadeln auszukristallisieren; Zersetzungspunkt 198–199° unter Grünfärbung.

Das  $\beta$ -Chloroaurat fällt als gelblicher Niederschlag aus, der sich ebenfalls in viel kochendem Wasser löst; beim Erkalten krystallisiren zolllange, goldgelbe Nadeln aus, die von  $102^{\circ}$  ab sintern und bei  $105-107^{\circ}$  schmelzen; Zersetzung tritt erst gegen  $180^{\circ}$  unter Grünfärbung ein.

Von Wichtigkeit ist, dass es gelang, das charakteristische Chloroaurat sowohl aus dem  $\beta$ -Chlorid, als indirect aus dem  $\beta$ -Bromid über die Ammoniumbase hinweg darzustellen:

$\beta$ -Bromid (direct durch Addition dargestellt)  $\beta$ -Chlorid (indirect aus dem  $\beta$ -Jodid)

$\beta$  - Chloroaurat vom Schmp. 105—107°.

Hierdurch ist der genetische Zusammenhang der Salze der  $\beta$ -Reihe sichergestellt.

<sup>19</sup> Mr. Dr. A. Fock macht gelegentlich dieser Betrachtungen auf folgende, früher beobachtete Analogiefälle aufmerksam:  $HgCl_2$  und  $HgBr_2$  krystallisieren in isomorphen, rhombischen Formen, während das Jodid  $HgJ_2$  dimorph ist und im stabilen Zustande tetragonal krystallisiert; ebenso sind  $SbCl_3$  und  $SbBr_3$  rhombisch und isomorph, während  $SbJ_3$  trimorph ist, von den 3 Formen des Letzteren wurde aber die isomorphe rhombische noch nicht näher beschrieben.

Die vorliegende Mittheilung bezweckt zugleich darauf aufmerksam zu machen, dass ich noch mit der weiteren Untersuchung der von mir aufgefundenen asymmetrischen Salze beschäftigt bin. Ich sehe mich zu dieser ausdrücklichen Erklärung durch die Mittheilung der HHrn. W. J. Pope und Peachey (Proceedings of the chem. Soc. No. 213 [9. IX. 99]) veranlasst, welche das Arbeitsgebiet, um dessen Ueberlassung ich gebeten habe<sup>1)</sup>, berührt.

Diese Forscher haben in einer starken, einbasischen, activen Säure der *d*-Camphersulfosäuren bei Ausschluss von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ein Mittel zur Activirung des »*α*-Jodids« und »*α*-Bromids«<sup>2)</sup> gefunden und damit die viel umstrittene Frage nach der Activität des asymmetrischen Stickstoffs im bejahenden Sinne beantwortet.

Dadurch eröffnet sich ein weiteres interessantes Arbeitsfeld, namentlich die Untersuchung der Grenzen der Activität, d. h. ob letztere nur bei genügender Raumerfüllung, oder schon bei asymmetrischen Verbindungen von geringerer Raumgrösse<sup>3)</sup>, bzw. bei ringförmigen<sup>4)</sup> Ammoniumsalzen auftritt.

Ich habe mich nun mit den englischen Chemikern dahin verständigt, dass ich die neue Methode in den eben angedeuteten Richtungen bzw. zur eventuellen Activirung der *β*-Ammoniumsalze verwerthen darf, während sie selbst das von mir dargestellte Allyldimethylphenylammoniumjodid einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen gedenken.

Schliesslich sei erwähnt, dass neuerdings Le Bel<sup>4)</sup> seine Angaben über die Activirung des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids auf Grund neuerer Versuche aufrecht erhält; auch hier würden dann, ähnlich wie bei dem Benzylallylmethylphenylammoniumhydroxyd, bisher zwei active und zwei inactive Formen an einem asymmetrischen Stickstoffatom aufgefunden sein.

Tübingen, im December 1899.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 511 und 723.

<sup>2)</sup> Die specifische Drehung ist grösser, als man nach den bisherigen Benützungen erwarten konnte, nämlich für *d*- und *t*-Bromid  $[\alpha]_D = + 68.6^\circ$  bzw.  $- 67.3^\circ$ , für *d*- und *t*-Jodid  $[\alpha]_D = + 52.5^\circ$  bzw.  $- 51.4^\circ$ .

<sup>3)</sup> Z. B. das nur in einer inaktiven Form bekannte Methyläthylallylaminiumjodid (Schmp. 75—80°) und der Methyltetrahydrochinolinammoniumjodidessigsäureäthylester vom Schmp. 118—119°; vergl. E. Wedekind, diese Berichte 32, 526 und 527.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 129, 548—550: »Ueber die Stereochemie des Stickstoffes« vergl. W. Marckwald und v. Droste-Hülshoff, diese Berichte 32, 560.