

408. E. Wedekind und F. Oberheide: Die Isomerief Frage in der Reihe der asymmetrischen Tolyllammoniumsalze. I.

[XVI. Mittheilung¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.]

(Eingeg. am 22. Juni 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In der vorletzten Mittheilung²⁾ über Verbindungen des asymmetrischen Stickstoffs wurde gezeigt, dass das Jodid der Ammoniumbase $N(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)OH$ in zwei Modificationen erhalten werden kann, von denen die eine stabile und krystallisirte direct aus Methyläthylanilin und Allyljodid entsteht; die beiden anderen Combinationen (Allyläthylanilin + Jodmethyl bezw. Allylmethylanilin + Jodäthyl) liefern zunächst labile, amorphe Producte, welche sich durch mechanische Einflüsse sowie durch Umkrystallisiren aus Chloroform in dasselbe krystallinische — in hemiedrischen Formen krystallisirende — Salz verwandeln lassen. Die Chloroplatinate der drei Combinationen erwiesen sich als identisch; die Existenzbedingungen für stabile Isomere wie in dem Benzyl-allyl-methyl-phenylammonium sind also in diesem System nicht gegeben. Es erhob sich nun die Frage, ob das Ausbleiben der Isomerie auf das kleinere Gruppengewicht — Aethyl statt Benzyl — und die dadurch begünstigte Tendenz zum Platzwechsel der Radicale zurückzuführen ist, oder ob die Existenz annähernd gleich stabiler, isomerer *asymm.*-Ammoniumsalze von unberechenbaren Zufälligkeiten abhängt.

Um diesem Problem näher zu treten, haben wir zunächst asymmetrische Ammoniumsalze der Toluidinreihe auf den verschiedenen möglichen Wegen dargestellt, und zwar die Homologen der früher beschriebenen Anilinbasen. In der Paratoluidinreihe³⁾, welche die

¹⁾ Frühere Mittheilungen s. diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 1409, 3561 ff. [1899]; 34, 3898 ff. [1901]; 35, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; 36, 1158 ff., 1163 ff., 3791 ff., 3796 ff. [1903]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901] und Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 ff. [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 3791 ff. [1903].

³⁾ Diese Base war für unsere Versuche insofern sehr geeignet, als sie die Möglichkeit gewährte, die als Zwischenproducte herzustellenden — secundären und tertiären — Basen mit Sicherheit in völlig reinem Zustande zu erhalten, denn die Secundärbasen konnten, ohne dass eine Umlagerung zu befürchten war, über die Nitrosamine gereinigt werden. In Folge der besetzten Parastellung konnten aber auch die rohen Tertiärbasen durch Behandlung mit salpetriger Säure von etwa noch vorhandenen Secundärbasen befreit werden, eine Reinigungsmethode, die natürlich in der Anilin- und *o*-Toluidin-Reihe nicht durchführbar ist. Einzelheiten über die Darstellung und Eigenschaften der zahlreichen, von uns dargestellten Zwischenproducte finden sich im experimentellen Theil.

vorliegende Mittheilung zum Gegenstand hat, liessen sich die zwei Fragen, die uns hauptsächlich interessirten, experimentell beantworten, und zwar erstens, ob die Salze der Base $(\text{CH}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3})(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{OH}$ in zwei Modificationen auftreten, von denen die krystallinische isomorphe Haloidsalze bildet, und zweitens, ob die Salze der homologen Base $(\text{CH}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3})(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N} \cdot \text{OH}$ in zwei stabilen, isomeren Formen existiren, von denen jede als Jodid, Bromid u. s. w. eine isomorphe Reihe bildet.

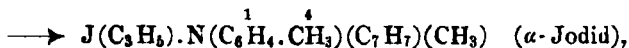
Was zunächst das *p*-Tolyl-methyl-allyl-äthyl-ammoniumhydroxyd betrifft, so wurde das Jodid desselben auf zwei Wegen hergestellt:

1. durch Combination von $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4})\text{N}$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$,
2. durch Combination von $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)(\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4})\text{N}$ mit CH_3J .

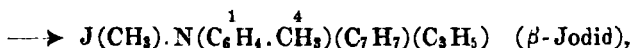
Combination 1 lieferte, wie in der Anilinreihe, direct ein festes, krystallisirtes Salz; Combination 2 ergab zwar zunächst ein amorphes Product, dasselbe ging aber innerhalb weniger Stunden spontan in die krystallinische Form über, die sich chemisch und krystallographisch als identisch mit dem durch Addition von Allyljodid an Methyl-äthyltoluidin erhaltenen Jodid erwies. Dieses gehört dem rhombischen Krystallsystem an, zeigt keinerlei Andeutung von hemiëdrischer Flächenentwicklung (im Gegensatz zu dem betreffenden Anilinderivat) und ist mit dem entsprechenden Bromid auch nicht isomorph; letzteres krystallisirt monoklin. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass die Stabilitätsunterschiede der verschiedenen Combinationen des Systems $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)(\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4})\text{N}$ noch grösser sind, als in der Anilinreihe, sodass eine Isolirung bezw. Charakterisirung der labilen Form nicht gelingt; das Ausbleiben der Hemiëdrie und des Isomorphismus zeigt, dass auch sonst zwischen den beiden homologen Systemen keine Analogien bestehen.

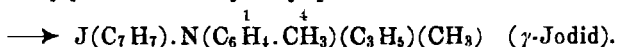
Viel unerwarteter war der Befund bei Herstellung des Systems Benzyl-methyl-allyl-*p*-tolylammoniumhydroxyd, dem Homologen der sogenannten α - und β -Basen in der Phenylreihe; das Jodid dieser asymmetrischen Base auf den drei möglichen Wegen hergestellt, nämlich durch Addition von

1. Allyljodid an Methyl-benzyl-*p*-toluidin



2. Methyljodid an Allyl-benzyl-*p*-toluidin



3. Benzyljodid an Methyl-allyl-*p*-toluidin

Bei der Einwirkung von Jodallyl bezw. Jodbenzyl auf die entsprechenden Tertiärbasen entstand zwar in genauer Analogie mit den Producten der Anilinreihe dasselbe krystallisirte Salz, die Combination Methyljodid + Allylbenzyltoluidin (2) führte aber nicht zu dem erwarteten isomeren Salze, sondern zu demselben Jodid, wie auf den beiden anderen Wegen; das Reactionsproduct ist allerdings zunächst amorph, sodass das primäre Vorhandensein eines isomeren Jodides möglich wäre. Nach längerem Stehen sowie nach dem Umkrystallisiren erhält man aber trikline Prismen, die mit den auf den Wegen 1 und 3 erhaltlichen identisch sind. Eine Isolirung der amorphen Form war bisher nicht möglich; stabile Isomere wie in der Anilinreihe sind also nicht vorhanden. Dafür tritt aber ein bemerkenswerther Dimorphismus auf; aus Wasser krystallisirt zeigt nämlich das Jodid andere krystallographische Eigenschaften als die Krystallisation aus Alkohol, da es nämlich bei Uebereinstimmung des Krystallsystems (triklin) andere Axen- bezw. Winkel-Verhältnisse darbot. Auch die in der Anilinreihe beobachtete Isomorphie der Halogensalze blieb hier aus. Das Jodid des *p* Toly benzyl-methyl-allyl-ammoniums krystallisirt triklin, das Bromid rhombisch-hemiëdrisch (wahrscheinlich Zwillinge von rechten und linken trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Individuen). In diesem System ist also — im Gegensatz zum Phenyl-benzyl-methyl-allylammonium — nur eins der drei möglichen Isomeren stabil; die beiden anderen werden so labil sein, dass ihre Isolirung nicht möglich war. Vermuthungen über die Ursache dieser Erscheinung möchten wir z. Z. noch nicht aussprechen.

Bei dem relativ starken Additionsvermögen der gemischten Toluidinbasen — das *p*-Toluidin ist eine stärkere Base als Anilin — lag der Gedanke nahe, das höhere Homologe des eben genannten Jodides auf verschiedenen Wegen darzustellen, zumal in der Anilinreihe schon früher¹⁾ Andeutungen für das Bestehen einer Isomerie in dem entsprechenden System gefunden worden waren. Es wurden zu dem Zweck combinirt, einerseits Benzyljodid und Allyläthyl-*p*-toluidin, andererseits Allyljodid und Aethyl-benzyl-*p*-toluidin. Nur auf dem ersten Wege konnte ein festes, krystallisirtes Salz von der Formel

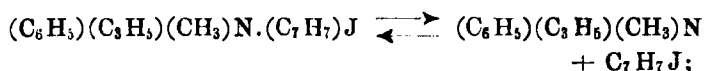
$$(CH_3.C_6H_4)(C_2H_5)(C_3H_5).N.CH_2.C_6H_5.J \quad (\text{Aethyl-allyl-}p\text{-toluidin-jodbenzylat})$$

erhalten werden; dasselbe ist nur wenig beständiger, als das entsprechende Jodid der Anilinreihe. Auf dem zweiten Wege entstand

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffes, Leipzig, 1899, S. 27.

— in geringer Ausbeute — ein amorphes Salz (Aethyl-benzyl-toluidin-jodallylat), das auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach Maassgabe der äusseren Eigenschaften kann in diesem Falle wohl eine Isomerie als bestehend erachtet werden; der exacte Nachweis hierfür steht allerdings noch aus, da die zweite Combination (Aethyl-benzyl-toluidin + Allyljodid) bisher nicht in einer für eine gesonderte Untersuchung hinreichende Menge dargestellt werden konnte. Auf die dritte mögliche Combination — Allyl-benzyl-*p*-toluidin + Aethyljodid — wurde mit Rücksicht auf die geringe Additionsfähigkeit des Jodäthyls¹⁾ verzichtet.

Endlich haben wir die *d*-Camphersulfonate der drei homologen, asymmetrischen Ammoniumsalze dargestellt; dasjenige des zuletzt beschriebenen Aethyl benzyl allyl-tolyl-ammoniums konnte nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden. Dagegen waren die *d*-Camphersulfonate des Aethyl-methyl-allyl-*p*-tolyl- und des Benzyl-methyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniums feste, wohl charakterisirte Salze, die der fractionirten Krystallisation unterworfen wurden zwecks Spaltung in die optischen Antipoden der zu Grunde liegenden asymmetrischen Base. Ueber die diesbezüglichen Versuche hat der Eine von uns schon an anderem Orte²⁾ ausführlich berichtet; wir haben bei dieser Gelegenheit die Activirung des α -Benzyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniums wiederholt und gefunden, dass die Spaltung durch Einsaat einiger Krystalle des *d*-Camphersulfonats der Rechts-Base sehr erleichtert wird. Ausserdem ergab sich, dass die Spaltung — ohne Impfen — mit Sicherheit nur dann gelingt, wenn man die Krystallisation in der Kälte, mindestens aber bei Zimmertemperatur, vornimmt. Wählt man die erste (schwerlöslichste) Fraction im Vergleich zu der Gesamtmenge sehr klein, so stellt dieselbe ohne weiteres das Salz der Rechts-Base vor. Das aus dem Camphersulfonat dargestellte Jodid des *d*- α -Benzyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniums zeigte eine specifische Drehung von $+52.7^\circ$ und das schon von W. J. Pope und Harwey beobachtete Phänomen der Autoracemisation in chloroformischer Lösung; schon nach 3-tägigem Stehen im Tageslicht war die Drehung vollständig verschwunden. Als Ursache dieser Erscheinung wurde bisher³⁾ die Dissociation des Salzes in Benzyljodid und Allylmethylanilin angesehen, entsprechend der Gleichung:



¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 318, 93 [1901].

²⁾ E. Wedekind, Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 ff. [1903].

³⁾ Pope und Harwey, Transact. chem. Soc. 79, 831 [1901] und Wedekind, Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 242 [1903].

thatsächlich ist das Jodid, wie der Eine von uns nachgewiesen¹⁾ hat, in Chloroformlösung bei dem Siedepunkt des Lösungsmittels weitgehend gespalten. Nachdem neuerdings H. O. Jones²⁾ mit Hilfe der mikroskopischen Molekelgewichtsbestimmungsmethode³⁾ zeigen konnte, dass derartige Ammoniumsalze — in Chloroformlösung — bei gewöhnlicher Temperatur normales Molekulargewicht haben, verliert der erwähnte Erklärungsversuch viel an Wahrscheinlichkeit. Die richtige Deutung der Autoracemisation activer Ammoniumsalze wird dadurch ebenso schwierig wie die der spontanen Racemisation in der Reihe der activen Bromfettsäureester (Walden).

Ueber die Ergebnisse unserer Untersuchungen in der Ortho-Toluidinreihe, die einen wesentlich anderen Verlauf genommen haben, als in der Reihe des Para-Toluidins, gedenken wir demnächst zu berichten.

Experimentelles.

Aethyl-methyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniumjodid.

a) Aethyl-methyl-*p*-toluidin-jodallylat.

Das für diese Combination erforderliche Aethyl-methyl-*p*-toluidin wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethyl-*p*-toluidin (aus Bromäthyl und *p*-Toluidin) dargestellt. Das Reactionsproduct bildet eine syrupöse, klare Flüssigkeit, die über Nacht fest wird, ohne Krystalle abzusetzen. Das gebildete Hydrojodid wird in wenig Alkohol gelöst, mit Kalilauge zerlegt, die frei gemachte Base mit Aether extrahirt und nach dem Abtreiben des Letzteren in Salzsäure gelöst und mit salpetriger Säure behandelt. Die saure Flüssigkeit wird einmal ausgeäthert, um die etwa unverändert gebliebene, in das Nitrosamin verwandelte Secundärbase zu entfernen. Dann wird wieder alkalisch gemacht, ausgeäthert und destillirt; das Methyl-äthyl-*p*-toluidin geht bei 218–220° als hellgelbe Flüssigkeit über. An reinem Product erhält man eine der angewandten secundären Base gleiche Menge.

Das in alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 78°.

0.1746 g Sbst : 23.2 ccm N (15.8°, 731 mm).

$C_{16}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 14.81. Gef. N 14.9.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen Methyl äthyl-*p*-toluidin und Allyljodid erwärmt sich sofort und bräunt sich schnell durch Jodabscheidung. Das feste, krystallinische Rohproduct ist in heissem Chloroform leicht löslich; aus der erkalteten Lösung krystallisirt

¹⁾ siehe Note 3 auf S. 2715. ²⁾ Transact. chem. Soc. 85, 230 [1904].

³⁾ Vergl. G. Barger, diese Berichte 37, 1754 [1904].

das Salz in braunen Nadeln, die durch wiederholte Krystallisation völlig farblos erhalten werden können. Das Jodid enthält lufttrocken eine Molekel Krystallchloroform und schmilzt unter Zersetzung bei 140—142°.

0.3726 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{13}H_{20}NJ \cdot CHCl_3$. Ber. N 3.21. Gef. N 3.57.

β) Aethyl-allyl-*p*-toluidin-jodmethylat.

Das für diese Combination erforderliche Aethyl-allyl-*p*-toluidin wurde durch Einwirkung von Biomallyl (17.9 g) auf Aethyl-*p*-toluidin (20 g) dargestellt, wobei die von selbst eintretende Reaction durch äussere Kühlung zu mässigen ist. Aus dem erhaltenen steinharten Brei von Krystallen wird die Base — zweckmässig unter Zugabe von Alkohol — mit Natronlauge frei gemacht.

Die durch Behandlung mit salpetriger Säure gereinigte Base geht bei 238° als hellgelbe Flüssigkeit über. Das durch Mischen der Componenten in alkoholischer Lösung erhältliche Pikrat bildet schöne, citronengelbe Nadeln, die bei 111° schmelzen.

0.1679 g Sbst.: 20.7 ccm N (17.5°, 745 mm).

Ber. N 13.86. Gef. N 13.99.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen Aethyl-allyl-*p*-toluidin und Jodmethyl erwärmt sich nicht; nach einigen Minuten tritt Trübung ein, darauf scheidet sich ein amorpher, am Glase fest haftender Niederschlag ab, aus dem nach etwa 5 Stunden an verschiedenen Stellen Krystalle emporschiessen. Nach ca. 8 Tagen ist das gesammte primäre Product in die krystallinische Form übergegangen. Durch Krystallisation aus Chloroform erhält man das Jodid in denselben farblosen, eine Molekel Krystallchloroform enthaltenden Nadeln, wie das Aethyl-methyl-*p*-toluidin-jodallylat (Zersetzungspunkt 140—142°).

0.2791 g Sbst.: 8.6 ccm N (17.5°, 733 mm).

$C_{13}H_{20}NJ \cdot CHCl_3$. Ber. N 3.21. Gef. N 3.44.

Auch krystallographisch war das Aethyl-allyl-*p*-toluidin-jodmethylat identisch mit dem Aethyl-methyl-*p*-toluidin-jodallylat; Hr. Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Präparate zu untersuchen und uns darüber folgende Daten zur Verfügung zu stellen:

Krystallesystem: rhombisch.

a : b : c = 0.8209 : 1 : 0.7549.

Beobachtete Formen:

$m = \{110\} \infty P$; $c = \{001\} OP$ und $r = \{101\} P \infty$.

Die Krystalle sind meist prismatisch nach der Verticalaxe, zum Theil auch wohl tafelförmig nach einer Fläche des Prismas und zeigen Dimen-

sionen bis zu einem Centimeter. Das Doma $r = \{-101\}$ tritt nur selten und ungeordnet auf und wurde überdies immer nur mit einer Fläche beobachtet. Die Formen $m\{110\}$ und $c\{001\}$ erscheinen regelmässig mit gebrochenen Flächen und geben mehrfache Bilder.

Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(110) = 78^{\circ} 46'$	
$c:r = (001):(101) = 42^{\circ} 36'$	
$m:r = (110):(101) = 58^{\circ} 2' - 58^{\circ} 27'$	

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$. Ebene der optischen Axen $= \{010\}$.

Erste Mittellinie $=$ Axe $c.2F = \text{ca. } 80^{\circ}$ (nach Schätzung). Dispersion der Axen gering $g < v$.

Aethyl methyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniumbromid

wurde aus Methyl-äthyl-*p*-toluidin und Allylbromid dargestellt; die Reaction ist heftig und muss durch Einstellen in kaltes Wasser gemässigt werden. Es bilden sich derbe Krystalle, die in Chloroform leicht löslich sind. Durch Krystallisation aus Chloroform-Benzol erhält man farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt $173-174^{\circ}$, die für die Analyse bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden und kein Krystallchloroform enthalten.

0.8346 g Sbst.: 31.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat.

$C_{13}H_{20}NBr$. Ber. Br 29.63. Gef. Br 30.0.

Krystallsystem: monoklin (Jodid: rhombisch); messbare Krystalle konnten nicht erhalten werden.

Aethyl-methyl-allyl-*p*-tolyl-ammonium-nitrat.

Das Jodid wird in Alkohol gelöst und dazu eine concentrirte Lösung der berechneten Mengen Silbernitrat gegeben. Von dem sofort ausfallenden Jodsilber wird abfiltrirt und die alkoholische Lösung des Nitrats unter gelindem Erwärmen zur Trockne verdampft. Es resultirt ein leicht braun gefärbter, krystallinischer Rückstand, der aus Chloroform umkrystallisirt wird. Das Nitrat bildet schöne farblose Nadeln, die mit einem Molekül Krystallchloroform krystallisiren. Schmp. $95-97^{\circ}$.

0.2678 g Sbst.: 18 ccm N (7° , 737 mm).

$C_{13}H_{20}N.NO_3 + CHCl_3$. Ber. N 7.54. Gef. N 7.9.

Aethyl-methyl-allyl-*p*-tolyl-ammonium-*d*-camphersulfonat.

15.1 g Aethyl-methyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniumbromid und 19 g *d*-camphersulfosaures Silber werden innig mit einander verrieben und mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Aceton und Essigester während einiger Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt; dann

wird vom Bromsilber abfiltrirt, Letzteres mit heissem Aceton-Essigester gewaschen und im Filtrat das Lösungsmittel zum grössten Theil abdestillirt. Das Camphersulfonat krystallisirt der Hauptsache nach aus und wird durch Umlösen aus siedendem Aceton gereinigt; man erhält auf diese Weise farblose, etwas hygroskopische Nadeln vom Schmp. 160–161°, die bei 100° getrocknet werden.

0.1321 g Sbst.: 0.315 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

C₁₃H₂₀N.C₁₀H₁₅OSO₃ = C₂₃H₃₅O₄NS. Ber. C 65.56, H 8.3.

Gef. » 65.14, » 8.55.

Das *d*-Camphersulfonat der asymmetrischen Base wurde durch langsame Krystallisation aus Aceton-Essigester in zwei Fractionen zerlegt; die erste (schwerlöslichere) lieferte folgende optischen Werthe:

0.5586 g, in 25 ccm Wasser gelöst, zeigten im 2 dcm-Rohr $\alpha = 0.55^\circ$.
Danach ist $[\alpha]_D = 12.31^\circ$ und $[M]_D = 51.82^\circ$ ($M = 421$).

Da die Molekulardrehung des *d*-Camphersulfosäure-ions $+51.7^\circ$ beträgt, so war unter den gewählten Bedingungen keine Spaltung der asymmetrischen Base eingetreten. Die Mutterlauge der Fraction I lieferte bei weiterem Verdunsten des Lösungsmittels eine neue Portion Camphersulfonat, die aus siedendem Essigester umkrystallisirt wurde; der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle liegt ebenfalls bei 160–161°.

0.0907 g Sbst.: 0.2172 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

C₂₃H₃₅O₄NS. Ber. C 65.56, H 8.3.

Gef. » 65.27, » 8.5.

Polarisation: 0.7004 g, in 25 ccm Wasser gelöst, zeigten im 2 dcm-Rohr $\alpha = 0.7^\circ$. Danach ist $[\alpha]_D = 12.49^\circ$ und $[M]_D = 52.58^\circ$.

Es ist also kein Zweifel, dass die Base nicht zerlegt wurde; auch durch Impfen mit Krystallen von *d*-camphersulfosaurem *d*- α -Phenyl-allyl methyl-benzylammonium wurde kein anderes Resultat erhalten.

Benzyl-methyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniumjodid.

a) Methyl-allyl-*p*-toluidin-jodbenzylat.

Das für diese Combination erforderliche Methyl-allyl-*p*-toluidin wurde durch Einwirkung von Allylbromid auf Methyl-*p*-toluidin dargestellt (Letzteres war nach Hepp¹⁾ aus Formtoluid²⁾, Jodmethyl und alkoholischem Kali gewonnen und über die Nitrosoverbindung gereinigt). Die Bildung des Methyl-allyl-toluidin-hydrobromids erfolgt sehr leicht; die freie Tertiärbase wird mittels salpet-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2081 [1891].

²⁾ Vergl. Wallach, diese Berichte 16, 145 [1883].

riger Säure von etwa vorhandener Secundärbase befreit und geht bei 230—232° als fast farblose Flüssigkeit über.

0.2037 g Sbst.: 16.4 ccm N (17.5°, 740 mm).

$C_{11}H_{13}N$. Ber. N 8.7. Gef. N 9.0.

Das Methyl-allyl-*p*-toluidinpikrat bildet aus Alkohol gelbbraune Nadeln, die bei 124° schmelzen.

0.2271 g Sbst.: 30.7 ccm N (26°, 740 mm).

$C_{17}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 14.26. Gef. N 14.59.

Die Einwirkung von Benzyljodid auf die freie Tertiärbase verläuft ziemlich heftig und führt zu einer krystallinischen Masse, die durch Umlösen aus Alkohol-Aether gereinigt wird. Wenn man sofort nach dem Fällen filtrirt, erhält man schöne, farblose Krystalle, anderenfalls färben sich dieselben bald braun. Der Zersetzungspunkt des Methyl-allyl-*p*-toluidin-jodbenzylates liegt zwischen 144—146° und schwankt mit der Schnelligkeit des Erhitzens; für die Analyse wurde im Exsiccator getrocknet.

0.164 g Sbst.: 0.3434 g CO_2 , 0.091 g H_2O . — 0.4136 g Sbst.: 15.3 ccm N (22°, 737.5 mm).

$C_{18}H_{22}NJ$. Ber. C 56.99, H 5.8, N 3.7.

Gef. » 57.13, » 6.15, » 4.01.

Siedende, alkoholische Lösungen des Jodides reizen die Schleimhäute heftig in Folge partieller Abspaltung von Benzyljodid.

β) Allyl-benzyl-*p*-toluidin-jodmethylat.

Für diese Combination musste zunächst das bisher unbekannte Allyl-*p*-toluidin dargestellt werden; die Einwirkung von Jodallyl auf Natriumformtoluid verläuft ziemlich glatt, ebenso die Abspaltung des Formyls aus dem gebildeten Allyl-formtoluid durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure. Das erhaltene Allyl-*p*-toluidin wurde behufs völliger Befreiung von unveränderter Primärbase in die Nitrosoverbindung übergeführt; Letztere wurde dann durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in die Secundärbase zurückverwandelt, welche nunmehr den Sdp. 232—234° zeigte. Da das Propyl-*p*-toluidin¹⁾ bei derselben Temperatur siedet, so musste mit der — allerdings unwahrscheinlichen — Möglichkeit gerechnet werden, dass der Allylrest durch den nascirenden Wasserstoff in Propyl verwandelt sei. Abgesehen davon, dass die neue Base Reactionen auf Doppelbindung (Brom, Kaliumpermanganat u. s. w.) zeigt, liegen auch Verschiedenheiten bei den Salzen der beiden Amine vor: das Hydrochlorid des Propyl-*p*-toluidins schmilzt bei 150—151°, das der von uns als Allyl-toluidin

¹⁾ Vergl. C. A. Bischoff und Mintz, diese Berichte 25, 2321 [1892].

angesprochenen Base dagegen bei 131—132°; ferner liegt der Schmelzpunkt des sauren Propyl-*p*-toluidin-oxalates bei 172—173°, während derjenige des analogen Allyl-toluidinsalzes bei 150—151° liegt.

Das primäre Allyl-*p*-toluidin-oxalat entsteht, wenn man die berechneten Mengen der Componenten in alkoholischer Lösung zusammenbringt; es bildet seidenglänzende Blättchen vom Schmp. 150—151°.

0.2026 g Sbst.: 0.4499 g CO₂, 0.1222 g H₂O.

C₁₀H₁₃N.C₂H₂O₄ = C₁₂H₁₅NO₄. Ber. C 60.76, H 6.33.

Gef. » 60.56, » 6.71.

Behufs Verwandelung in Benzyl-allyl-*p*-toluidin wurde in 1 Mol.-Gew. Allyl-*p*-toluidin 1 Mol.-Gew. Benzyljodid aufgelöst, worauf sich die Reaction bald unter lebhafter Wärmeentwicklung vollzieht. Die in Freiheit gesetzte Tertiärbase wurde in der üblichen Weise mit salpetriger Säure von etwa vorhandenem Allyl-toluidin befreit und unter vermindertem Druck rectificirt; das Benzyl-allyl-*p*-toluidin ging unter 31 mm Druck bei 214—215° als hellgelbes Oel über.

0.2854 g Sbst.: 15.4 ccm N (18.5°, 730 mm).

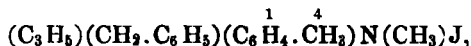
C₁₇H₁₉N. Ber. N 5.91. Gef. N 5.98.

Sehr charakteristisch ist das Pikrat des Benzyl-allyl-*p*-toluidins, das aus Alkohol in citronengelben Nadeln vom Schmp. 138° herauskommt.

0.1851 g Sbst.: 20.7 ccm N (23°, 740 mm).

C₂₃H₂₇O₇N₄. Ber. N 12.02. Gef. N 12.25.

Zur Darstellung des Jodmethylates (s. o.),



wurden 20 g Allyl-benzyl-*p*-toluidin und 13 g Methyljodid vermisch. Die Einwirkung geht bei Zimmertemperatur ziemlich langsam vor sich: es scheidet sich zunächst ein Oel ab, auf dem sich mit der Zeit Krystalle absetzen. Nach zweimonatlichem Stehen bestand das Product aus einem Gemisch von Krystallen und amorphem Jodid; dasselbe wurde mehrere Male — zwecks Entfernung unveränderter Componenten — mit Aether ausgezogen und darauf aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. Der Zersetzungspunkt dieses krystallisirten Jodides (144—146°), Löslichkeit und sonstige Eigenschaften waren übereinstimmend mit denjenigen des Methyl-allyl-*p*-toluidin-jodbenzylates (α -Combination, s. o.).

0.0815 g Sbst.: 2.18 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Silbernitrat. — 0.2102 g Sbst.: 7.8 ccm N (16°, 724 mm).

C₁₈H₂₃NJ. Ber. J 33.51, N 3.7.

Gef. » 33.96, » 4.1.

γ) Methyl-benzyl-*p*-toluidin-jodallylat.

Das für diese Combination erforderliche Methyl-benzyl-*p*-toluidin ist bekannt¹⁾ und wird besonders rein durch Einwirkung von Benzyljodid auf Methyl-*p*-toluidin gewonnen; der Siedepunkt liegt unter 49 mm Druck bei 218°. Die Reaction zwischen dieser Tertiärbase und Allyljodid ist ziemlich heftig; man erhält nach einiger Zeit einen festen Krystallkuchen. Durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Aether erhält man ein krystallisiertes Jodid, das in seinen sämtlichen Eigenschaften sowohl mit dem Jodbenzylat des Methylallylbenzyl-*p*-toluidins (α -Combination) als auch mit dem Jodmethylat des Allyl-benzyl-*p*-toluidins (β -Combination) übereinstimmt.

0.401 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 729 mm).

C₁₈H₂₀NJ. Ber. N 3.7. Gef. N 3.96.

Die krystallographische Identificirung der drei Combinationen wurde zunächst dadurch erschwert, dass zwei verschiedene Modificationen beobachtet wurden. Es ergab sich, dass das Benzyl-methylallyl-*p*-tolyl-ammoniumjodid in zwei dimorphen Formen — beide dem triklinen Krystallsystem angehörig — auftritt, von denen die eine aus alkoholischer, die andere aus wässriger Lösung erhalten wird. Hr. Dr. Fock theilte uns hierüber freundlichst folgende Einzelheiten mit:

Benzyl-methyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniumjodid.

a) Alkohol-stabile Form.

Krystallsystem: triklin.

a : b : c = 0.7686 : 1 : 0.8663.

$\alpha = 88^\circ 37'$; $\beta = 105^\circ 18\frac{1}{2}'$; $\gamma = 84^\circ 5'$.

A = $87^\circ 5'$; B = $105^\circ 31'$; C = $84^\circ 6'$.

Beobachtete Formen:

a = {100} ∞ P ∞

b = {010} ∞ \bar{P} ∞

q = {0 $\bar{1}1$ } $\frac{1}{2}$ P₁ ∞

l = {011} $\frac{1}{2}$ P¹ ∞

o = { $\bar{1}11$ } P und n { $\bar{1}10$ } ∞ $\frac{1}{2}$ P¹.

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind prismatisch nach der Verticalachse und bis zu 3 mm lang und $\frac{3}{4}$ mm dick. Von den angegebenen Endformen herrschen q {0 $\bar{1}1$ } und o { $\bar{1}11$ } regelmässig vor, während l {011} seltener erscheint. Die Fläche u { $\bar{1}10$ } wurde nur an einem Individuum in ganz untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

¹⁾ vergl. Rabant, Bull. soc. chim. [3], 6, 137; dort ist der Siedepunkt des Methylbenzyl-*p*-toluidins zu 210–220° bei 30 mm angegeben.

Beobachtet	berechnet
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) = 84^{\circ} 6'$	—
$a : q = (100) : (0\bar{1}1) = 74^{\circ} 40'$	—
$b : q = (0\bar{1}0) : (0\bar{1}1) = 48^{\circ} 18'$	—
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1) = 58^{\circ} 55'$	—
$b : l = (010) : (011) = 51^{\circ} 42'$	—
$a : l = (100) : (011) = 82^{\circ} 3'$	$81^{\circ} 49'$
$b : o = (010) : (\bar{1}\bar{1}1) = 59^{\circ} 9'$	$59^{\circ} 6'$
$b : n = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) = 49^{\circ} 58'$	$49^{\circ} 41'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $b \{010\}$. Durch die Flächen $a \{100\}$ und $b \{010\}$ treten optische Achsen nicht aus.

b) Wasser-stabile Form.

Krystallesystem: triklin.

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}, a = \{100\}, c = \{001\} \text{ und } m = \{110\}.$$

Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach der Fläche $b \{010\}$ und etwa 2 mm lang bezw. breit und $\frac{1}{3}$ mm dick. Die Formen $c \{001\}$ und $m \{110\}$ waren nur recht unvollkommen messbar.

Beobachtet:

$$\begin{aligned} a : b &= (100) : (010) = 84^{\circ} 45' \\ c : b &= (001) : (010) = 71^{\circ} 30' \\ c : a &= (001) : (100) = \text{ca. } 90^{\circ} \\ a : m &= (100) : (110) = \text{ca. } 35^{\circ}. \end{aligned}$$

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf die Flächen $a \{100\}$ und $b \{010\}$ etwas verschieden, aber nur wenige Grade gegen die gemeinsame Kante geneigt. Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Benzyl-methyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniumbromid

wurde durch Einwirkung von Allylbromid auf Methyl-benzyl-*p*-toluidin gewonnen; durch Umkrystallisiren erhält man farblose Nadeln, die bei $146-147^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

0.2399 g Subst.: 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Silbernitrat.

$C_{18}H_{22}NBr$. Ber. Br 24.09. Gef. Br 24.01.

Dieses Bromid ist nicht isomorph mit dem oben beschriebenen Jodid; es krystallisirt in hemiëdrischen Formen, welche auf die Spiegelbildnatur dieses racemischen bezw. pseudoracemischen Salzes hinweisen. Hr. Dr. Fock stellte uns die folgenden interessanten Mittheilungen hierüber zur Verfügung:

Krystallesystem: rhomboëdrisch-hemiëdrisch.

$$a : c = 1 : 0.8302.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{10\bar{1}0\}, n = \{11\bar{2}0\} \text{ und } s = \{41\bar{5}1\}.$$

Die glänzenden Krystalle sind meist prismatisch nach der Hauptachse und bis zu $1\frac{1}{2}$ mm dick und 8 mm lang; eine erste Krystallisation zeigte auch viele ganz verzerrte Gebilde. Von den Flächen der Verticalzone tritt der Prisma $n\{11\bar{2}0\}$ häufig nur als trigonale Form mit drei Flächen auf, die dann gegenüber denjenigen des Prismas $m\{10\bar{1}0\}$ vorherrschen. Das spricht dafür, die Krystalle als Zwillinge nach $(11\bar{2}0)$ von rechten und linken trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Individuen aufzufassen und das Skalenoëder $s(41\bar{5}1)$ als eine Combination zweier Trapezoëder zu betrachten; da die Substanz ja sicher aus zwei entgegengesetzt activen Componenten besteht, so liegt eine solche Annahme um so mehr nahe. Indessen unter solchen Verhältnissen — bei molekularer Durchdringung — ist schliesslich ein Zwilling nicht mehr von einem homogenen Individuum zu unterscheiden, und eine Verschiedenheit der Flächen des Skalenoëders s war auch nicht zu constatiren.

	Beobachtet	berechnet
$s:m = (41\bar{5}1):(01\bar{1}0) = 61^{\circ} 3'$	—	—
$s:s = (41\bar{5}1):(4\bar{5}11) = 57^{\circ} 55'$		$57^{\circ} 54'$
$s:m = (41\bar{5}1):(1100) = 75^{\circ} 55'$		$75^{\circ} 59\frac{1}{2}'$
$s:s = (41\bar{5}1):(14\bar{5}1) = 28^{\circ} 5'$		$28^{\circ} 1'$
$s:m = (41\bar{5}1):(10\bar{1}0) = 56^{\circ} 2'$		$56^{\circ} 1'$
$s:n = (41\bar{5}1):(11\bar{2}0) = 43^{\circ} 24'$		$43^{\circ} 26\frac{1}{2}'$
$s:n = (41\bar{5}1):(21\bar{1}0) = 45^{\circ} 32'$		$45^{\circ} 40\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $m\{10\bar{1}0\}$.

Doppelbrechung stark und positiv.

Platten nach der Basis zeigten die normale Interferenzfigur.

Benzyl-methyl-allyl-*p*-tolylammoniumnitrat

wurde aus dem Jodid in der bei dem Aethylsalz beschriebenen Art dargestellt. Das Rohproduct wurde in siedendem Aceton gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether gefällt. Farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt $134-136^{\circ}$.

0.1833 g Sbst.: 14.8 ccm N (16° , 733 mm)

$C_{18}H_{22}N.NO_3$. Ber. N 8.92. Gef. N 9.07.

Die aus den verschiedenen Combinationen des Jodides gewonnenen Nitrate erwiesen sich als identisch.

Benzyl-methyl-allyl-*p*-tolylammonium-*d*-camphersulfonat wurde in der oben geschilderten Weise aus äquimolekularen Mengen Jodid und Silber-*d*-camphersulfonat durch Kochen mit Aceton-Essigester dargestellt. Das neue asymmetrische Ammoniumcamphersulfonat ist in dem genannten Gemisch so schwer löslich, dass das gebildete Jod-silber häufig ausgekocht werden muss. Das beim Erkalten vollständig zur Abscheidung gelangende Salz wird nach dem Auswaschen und

Filtriren bei 100° getrocknet; es bildet farblose Flocken oder Nadelchen, die bei 167—168° schmelzen. Schöne Krystallaggregate erhält man aus einem Gemisch von Methylformiat und Aethylacetat.

0.1564 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.115 g H₂O. — 0.3902 g Sbst.: 10 ccm N (10.5°, 733 mm).

C₁₈H₂₂N.C₁₀H₁₅OSO₃ = C₂₈H₃₅O₄NS. Ber. C 69.56, H 7.66, N 2.89.

Gef. » 69.82, » 8.0, » 2.95.

Eine Activirung der zu Grunde liegenden asymmetrischen Base wurde bisher nicht erzielt; die erste — schwer löslichste — Fraction ergab folgende optischen Werthe:

0.1278 g Sbst. in 25 ccm Wasser gelöst ergaben im 2 dm-Rohr $\alpha = 0.11^\circ$. Danach ist $[\alpha]_D = +10.7^\circ$ und $[M]_D = +51.97^\circ$ (Molekulardrehung des *d*-Camphersulfosäure-ions = $+51.7^\circ$).

Versuche mit einem neuen, in anderen Fällen erprobten Lösungsmittel sind im Gange.

Um die Bedingungen für einen erfolgreichen Spaltungsversuch kennen zu lernen, haben wir das α -Phenyl-methyl-allyl-benzylammonium durch fractionirte Krystallisation des *d*-Camphersulfonats activirt, und zwar besonders leicht durch Impfen mit Krystallen des Camphersulfonates der activen Base. Die erste — nicht weiter gereinigte — Fraction (*d*- α -Phenyl-methyl-allyl-benzyl-*d*-camphersulfonat) schmolz bei 168° und ergab folgende Drehwerthe: 0.1968 g Sbst. in 25 ccm gelöst zeigten im 2 dm-Rohr $\alpha = 0.68^\circ$; danach wäre $[\alpha]_D = 43.2^\circ$ und $[M]_D = 202.68^\circ$ (die Molekulardrehung des asymmetrischen Ammonium-ions beträgt somit 150.98°¹⁾).

Durch Fällern der concentrirten, wässrigen Lösung des Camphersulfonates mit Jodkalium wurde das *d*- α -Phenyl-methyl-allyl-benzylammoniumjodid erhalten; 0.1663 g desselben in 20 ccm Chloroform gelöst, zeigten im 2 dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha = +0.7^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +52.7^\circ$ und $[M]_D = +192.4^\circ$ ¹⁾. Die Chloroformlösung des activen Jodides erleidet im Sonnenlicht schnelle Autoracemisation; nach 3 Stunden betrug der Drehungswinkel α nur noch 0.23°, wonach $[\alpha]_D = +17.3^\circ$. Nach weiterem dreitägigem Stehen im zerstreuten Tageslicht hatte sich die Drehung vollständig verloren.

Aethyl-benzyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniumjodid.

a) Aethyl-allyl-*p*-toluidin-jodbenzylat.

In 9.2 g Aethyl-allyl-*p*-toluidin werden 11.5 g Benzyljodid aufgelöst; das Gemisch erwärmt sich nicht. Nach einigen Stunden tritt

¹⁾ Pope und Peachey fanden die Molekularrotation des *d*- α -Phenyl-methyl-allyl-benzylammonium-ions zu rund $+150^\circ$ in wässriger Lösung und diejenige des Jodids zu $+192^\circ$. (vergl. Transact. chem. Soc. 1899, 1128).

Trübung ein und es beginnt sich ein fest an den Gefässwandungen haftendes Oel abzuscheiden. Am folgenden Tage schiessen aus dem Letzteren kleine, farblose Krystalle auf; nach 8 Tagen sind fast alle amorphen Ausscheidungen verschwunden, die Umsetzung ist indessen noch immer unvollständig. Durch Krystallisation aus absolutem Alkohol erhält man das Salz in farblosen Nadeln, die sich an der Luft schnell gelb färben und dabei einen intensiven Geruch nach Benzyljodid entwickeln. Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 114—116°.

0.441 g Sbst.: 15.6 ccm N (21.5°, 737 mm).

$C_{19}H_{24}NJ$. Ber. N 3.56. Gef. N 3.89.

Die Krystalle des exsiccatorrocknen Jodides lassen sich nicht messen, da die Flächen in Folge Zersetzung und Braunfärbung schnell blind werden.

Das durch Umsetzung mit Silber-*d*-camphersulfonat dargestellte Aethyl-benzyl-allyl-*p*-tolyl-*d*-camphersulfonat war amorph und konnte auf keine Weise im krystallisirten Zustande erhalten werden. Wir sind in diesem Ammonium-System mit 19 Kohlenstoffatomen an der Grenze der inneren Beständigkeit angelangt.

β) Aethyl-benzyl-*p*-toluidin-jodallylat.

Das für diese Combination erforderliche

Aethyl-benzyl-*p*-toluidin

wurde durch Einwirkung von Benzyljodid (27.4 g) auf Aethyl-*p*-toluidin (7 g) dargestellt; nachdem sich das Jodid unter merklicher Wärmeabsorption gelöst hat, tritt starke Erwärmung ein und die Reaktionsmasse wird bald fest. Die aus dem Hydroxyd freigemachte Base wird im Vacuum destillirt und geht unter 26 mm Druck bei 226° als dickflüssiges, gelbes Oel über. Ausbeute 20 g.

Das Aethyl-benzyl-*p*-toluidinpikrat bildet grobe, gelbbraune Nadeln, die bei 138° schmelzen.

0.1623 g Sbst.: 17.4 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{22}H_{22}N_3O_7$. Ber. N 12.33. Gef. N 12.24.

Bringt man Aethyl-benzyl-*p*-toluidin (1 Mol.) und Allyljodid (1 Mol.) bei Zimmertemperatur zusammen, so ist während mehrerer Tage keine Veränderung zu bemerken; schliesslich bildet sich ein geringer, amorpher Niederschlag, der selbst nach monatelangem Stehen — auch nicht beim Erwärmen im eingeschmolzenen Rohr — zur Krystallisation zu bringen ist. Hier liegt wohl die amorphe Modification des Aethyl-benzyl-allyl-*p*-tolyl-ammoniumjodides vor.

Auf die Herstellung des Jodides auf dem dritten Wege, als Allyl-benzyl-*p*-toluidin-jodäthylat, wurde verzichtet, da nach unseren

Erfahrungen auf eine gegenseitige Einwirkung der Componenten nicht gerechnet werden konnte.

Hrn. Dr. A. Fock möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für seine Mühewaltung aussprechen.

Nachschrift

von E. Wedekind.

Veranlasst durch eine kürzlich erschienene Arbeit von H. O. Jones (Transact. chem. Soc. 85, 223 ff. [1904]), welcher das Phenyl-benzyl-methyl-äthyl-ammoniumjodid, also ein niederes Homologes des α - bzw. β -Jodides, auf drei verschiedenen Wegen dargestellt hat, möchte ich meine schon früher an die Fachgenossen gerichtete Bitte erneuern, mir die systematische Durcharbeitung des von mir erschlossenen Arbeitsgebietes auch fernerhin zu überlassen, wobei ich mich besonders an die englischen Collegen¹⁾ wende. Eine solche Aufgabe erfordert — wenn sie mit Erfolg gelöst werden soll — ausserordentlich viel Material, dessen Beschaffung naturgemäss noch mehrere Jahre dauern kann. Das erwähnte Phenyl-methyl-äthyl-benzylammoniumsalz habe ich ebenfalls bereits in den Händen gehabt; in Gemeinschaft mit Hrn. E. Fröhlich habe ich auch das *d*-Camphersulfonat dargestellt und Letzteres durch einmalige Krystallisation aus Ameisensäuremethylester gespalten ($[M]_D$ des *d* Phenyl-benzyl-methyl-äthyl-ammonium-*d*-camphersulfonates = +69°). Wir sind zur Zeit mit der Darstellung und Spaltung der homologen Salze (statt Aethyl: Propyl, Isobutyl u. s. w.) beschäftigt; ausserdem sind Versuche in den Reihen der asymmetrischen Phenetid- und Anisidin-Basen im Gange. Auch das Problem der unmittelbaren Verknüpfung von asymm. Kohlenstoff und asymm. Stickstoff und der daraus eventuell resultirenden Isomerieverhältnisse ist in Angriff genommen. In Gemeinschaft mit Hrn. G. John studire ich ferner die zweisäurigen asymm. Ammoniumsalze der Aethylen- und Trimethylen-Reihe; eine weitere Versuchsreihe — Darstellung der asymm., quartären Derivate des Phenylendiamins — soll baldigst bearbeitet werden.

Tübingen, Chemisches Universitätslaboratorium, im Juni 1904.

¹⁾ Hr. H. O. Jones bewegt sich mit Vorliebe in meinem Arbeitsgebiet; das kürzlich von ihm und bald darauf von Harwey (Transact. chem. Soc. 85, 412 [1904]) beschriebene Phenyltrimethylallylammoniumjodid habe ich schon vor 3 Jahren dargestellt (vergl. Ann. d. Chem. 318, 92 [1901], ebenso das Kairolinium-essigsäureester-*d*-camphersulfonat ($[\alpha]_D = +11.7^\circ$). Ich hoffe, dass durch die Bekanntmachung unseres Arbeitsprogrammes weitere Collisionen vermieden werden.