

in einem Bade auf 280—290° (Badtemperatur) erhitzt. Die Entwicklung des Selenwasserstoffs verläuft in diesem Falle schneller und lebhafter, als bei der Abietinsäure, und die Badtemperatur braucht nicht über 290° gesteigert zu werden. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah wie bei der Abietinsäure durch Destillation im Vakuum und Umkristallisieren des kristallinischen Rohprodukts aus siedendem Benzol. Die Ausbeute an Tri-*o*-phenylen beträgt 4.5 g = 32% der Theorie.

### Cadalin.

Zur Darstellung des für die Dehydrierung nötigen Cadinens wurde die von Schimmel & Co. bezogene, cadinen-haltige Fraktion des afrikanischen Copaivabalsamöls nach der Vorschrift von L. Ruzicka und J. Meyer<sup>7)</sup> verarbeitet.

12 g reines Cadinens werden mit 20 g pulverisiertem Selen etwa 25 Stdn. in einem Bade auf etwa 280° (Badtemperatur) erhitzt. Da die Entwicklung des Selenwasserstoffes sehr lebhaft von statthen geht, so muß man bei diesem Versuch die Temperatur nicht zu rasch steigern und auf die angegebene Höhe bringen. Nach dem Abkühlen wird die harte Schmelze zerrieben, mit Äther ausgezogen, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 13 mm geht die Hauptmenge bei 154—159° über und besteht aus nahezu reinem Cadalin. Ausbeute 7—8 g. Sie übertrifft ein wenig die bei der Dehydrierung mit Schwefel erzielte. Es ist aber zweifellos, daß, wenn die Dehydrierung des Cadinens in größerem Maßstabe vorgenommen wird, so daß die Verluste kleiner werden und die Fraktionierung besser gelingt, die Ausbeute an Cadalin sich noch erhöht.

Zur Charakterisierung des Cadalins wurden Pikrat und Styphnat dargestellt, deren Schmp. 115° bzw. 138° mit den in der Literatur für diese Verbindungen angegebenen übereinstimmen.

---

### 410. E. Wedekind und K. A. Klatte: Über die Aktivierung einer asymmetrischen Tertiärbase in Gestalt von Salzen mit optisch-aktiven Säuren. (54. Mitteilung<sup>1)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule in Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 28. September 1927.)

Wenn man die Aktivierung von Abkömmlingen des dreiwertigen Stickstoffs diskutiert, muß man sich immer vor Augen halten, daß hiervon in den meisten Fällen nur die Rede sein kann durch Vermittlung eines geeigneten Salzes mit einer optisch-aktiven Säure, also nach älterer Auffassung mit Hilfe oder in Gestalt des fünfwertigen Stickstoffs<sup>2)</sup>. Bis zu diesem Stadium handelt es sich dann zunächst nur um die Frage, ob auch nicht-quartäre Salze aktivierbar sind, d. h. ob das an Stelle eines Alkylradikals vorhandene Wasserstoffatom des quartären Salzes wesentlich ist für das Bestehen optisch-

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 4, 507 [1921].

<sup>1)</sup> Die letzte (53.) Mitteilung s. A. 442, 119 ff. [1925].

<sup>2)</sup> Abgesehen von den w. u. zitierten Versuchen Meisenheimers und anderer Forscher, die Aktivierung durch Einführung von Carboxylgruppen und anschließende Fraktionierung der entsprechenden Salze mit optisch-aktiven Basen zu erreichen.

aktiver Verbindungen dieser Klasse von Stickstoffverbindungen oder nicht. Dann würde im Falle des Gelingens des ersten Stadiums die Frage auftreten, ob eine Überführung der Salze mit aktiven Säuren in solche mit inaktiven Säuren als Anion möglich ist, ohne daß Racemisation eintritt. Das dritte Stadium wäre dann eventuell die Lösung der optisch-aktiven oder des inaktiven Säure-Restes und die Isolierung einer optisch-aktiven asymmetrischen Tertiärbase. Diese Erwägungen scheinen uns in den früher erschienenen Arbeiten auf diesem Gebiet nicht genügend klar herausgestellt zu sein.

Es liegen schon verschiedentliche Versuche vor, durch Fraktionieren von Salzen asymmetrischer Tertiärbasen mit optisch-aktiven Säuren Zerlegung in die optischen Antipoden herbeizuführen. Wohl als erster versuchte Reychler<sup>3)</sup>, auf diesem Wege die Konfiguration des dreiwertigen Stickstoffes in asymm. Tertiärbasen aufzuklären. Reychler untersuchte Benzyl-chinolin und Äthyl-methyl- $\beta$ -naphthyl-amin mittels der fraktionierten Krystallisation des *d*-Campher-sulfonates bzw. *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonates; beide Salze erwiesen sich indessen als nicht spaltbar: sämtliche Fraktionen zeigten die gleichen molekularen Drehwerte, die nur wenig höher lagen, als die Molekulardrehungen der beiden optisch-aktiven Säuren. H. O. Jones und Millington<sup>4)</sup> untersuchten das *d*-Campher-sulfonat des asymm. Benzoyl-phenyl-hydrazins: sie konnten ebenfalls keine Spaltbarkeit feststellen. Auch das Brucin-Salz der Methyl-äthyl-anilin-sulfonsäure zeigte in allen Fraktionen konstante Drehung. Kipping und Salway<sup>5)</sup> versuchten auf etwas anderem Wege, das Problem der Stereoisomerie der asymm. Tertiärbasen zu lösen. Sie ließen einmal *d,l*-Benzoyl-methyl-acetylchlorid auf Methyl-anilin, *p*-Toluidin, Benzyl-anilin und Phenyl-hydrazin einwirken, und ein anderes Mal kuppelten sie *d*-Benzyl-methyl-acetylchlorid mit *l*-Menthylamin, *d*-Hydrindamin und *l*-Phenyl-äthyl-amin, wobei sie besonders durch das Einführen einer Acetylgruppe eine Drehungserhöhung bzw. eine Stabilisierung der zu erwartenden Stereoisomeren erhofften. Doch auch dieser Weg führte nicht zur Aktivierung des dreiwertigen Stickstoffs.

Meisenheimer, Angermann, Finn und Vieweg<sup>6)</sup> untersuchten die *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonate des *N*-Äthyl-propyl-anilins, des Kairolins, des *N*-Benzyl-*N*-[*p*-nitro-benzoyl]-hydroxylamins, sowie die Brucin- bzw. Morphin-Salze der *N*-Phenyl-*N*-*p*-tolyl-anthranilsäure und der *N*-Phenyl-*N*- $\alpha$ -naphthyl-anthranilsäure, konnten aber bei allen diesen untersuchten Körpern keine Spaltbarkeit feststellen. So kommen denn Meisenheimer und Mitarbeiter zu der Schlußfolgerung, daß der gesättigte dreiwertige Stickstoff, falls er nicht in einem mehrfachen Ringsystem in besonderer Weise verkettet ist, entweder nie oder jedenfalls nur in Ausnahmefällen das Auftreten von Stereoisomeren veranlassen kann. Bekanntlich hat Meisenheimer<sup>7)</sup> einen eigenartigen Isomerie-Fall mit Hilfe eines komplexen Sarkosin-di-äthylendiamin-kobaltisalzes realisieren können, der zu folgender Erweiterung<sup>8)</sup> seiner obigen Schlußfolgerung geführt hat: „Eine Stabilisierung erfolgt erst dann, wenn die vierte Koordinationsstelle des Stickstoffs besetzt wird, entweder durch ein positiv geladenes Wasserstoffatom oder einen Alkylrest (Ammoniumverbindung) oder durch ein Sauerstoffatom (Amin-oxyde) oder durch einen komplexen Metallrest (komplexe Ammine). Nur in den drei letzten Fällen ist bisher der Beweis für das Auftreten raum-isomerer Formen

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **27**, 279, **29**, 134 [1904].

<sup>4)</sup> Proceed. Cambridge Philos. Soc. **12**, 489 [1904].

<sup>5)</sup> Proceed. chem. Soc. London **20**, 39 [1904].

<sup>6)</sup> B. **57**, 1744 [1924]. <sup>7)</sup> A. **488**, 217 ff. [1924].

<sup>8)</sup> Meisenheimer, Angermann, Finn und Vieweg, B. **57**, 1747 [1924].

geführt. Die Realisierung des ersten Falles (Wasserstoffatom) steht aber noch aus. Negative Versuche, wie die oben zitierten, sind erfahrungsgemäß nicht als beweisend anzusehen, namentlich, wenn es sich um die Ergebnisse von Spaltungsversuchen handelt, die nicht nur von der Natur der benutzten Salz-Komponenten abhängen, sondern auch von oft schwierig festzustellenden äußeren Versuchsbedingungen, welche ausgesprochenen Löslichkeits-Unterschieden der etwa vorhandenen optischen Isomeren günstig sein müssen. Wir hofften, durch Verwendung von Tertiärbasen, die bisher unbeachtet geblieben sind, doch noch zu einem positiven Ergebnis zu kommen. Nach längerem vergeblichem Herumprobieren kamen wir endlich in der Reihe des 4-Amino-pyrazolons zu Resultaten, die den hauptsächlichen Gegenstand dieser Mitteilung bilden.

Die *d*-Campher-sulfonate und *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonate des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[äthyl-methyl-amino]-5-pyrazolons erwiesen sich  $(C_2H_5)(CH_3)N \cdot C = C \cdot CH_3$  für Spaltungsversuche wegen ihrer vorzüglichen Krystallisationsvermögen als sehr geeignet;  $\begin{array}{c} OC \\ | \\ N \cdot CH_3 \\ | \\ N \cdot C_6H_5 \end{array}$  besondere Schwierigkeiten bereitet auch hier die Wahl des richtigen Lösungsmittels bzw. Lösungsmittel-Gemenges und ebenso der sonstigen äußeren Bedingungen<sup>9)</sup> (s. Versuchsteil). Wir fanden im Essigester für das *d*-Campher-sulfonat und in einem Gemisch von Essigester und Aceton für das *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonat die geeigneten Medien.

Beim Lösen wurde sorgfältig jede unnötige Temperatur-Erhöhung vermieden, ebenso beim Fraktionieren. Es gelang, in einigen Versuchsreihen eine Reihe von Fraktionen zu gewinnen, die das sicherste Anzeichen von eingetretener Spaltung zeigten, nämlich einen deutlichen Gang der Molekulardrehungen in wässriger Lösung. Im Falle des *d*-Campher-sulfonates wurde z. B. eine schwer lösliche Spitzensfraktion von  $[M]_D = +86.6^\circ$  erhalten, die in den nachfolgenden Fraktionen über  $+63.4^\circ$ ,  $+59.6^\circ$ ,  $+50.2^\circ$ ,  $+36.1^\circ$  auf  $+35.6^\circ$  herunter ging. Ähnliches zeigte sich beim *d*- $\pi$ -Brom-campher-sulfonat, dessen schwerlöslichste Fraktion (I,  $[M]_D = +322.3^\circ$ ) auf  $[M]_D = +270^\circ$  in Fraktion IX allmählich herunterging. Nach Abzug der bekannten Molekulardrehungen für das *d*-Campher-sulfonsäure-Ion bzw. das *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonsäure-Ion mit  $+51^\circ$  bzw.  $+273^\circ$  verblieben also für das aktive Kation in der Reihe des Campher-sulfonates Molekulardrehungen von  $+35.6^\circ$  bis  $-15.6^\circ$  in den äußersten Fraktionen, und in der Reihe des Brom-campher-sulfonates eine entsprechende Molekulardrehung von  $+49^\circ$  in Fraktion I.

In einem Fall (einer Fraktion des Campher-sulfonates), der leider trotz vielfachen Bemühens nicht reproduziert werden konnte, gelang die Isolierung einer Schlußfraktion mit einer Molekulardrehung von  $-202^\circ$ , einer Zahl, welche zu einer Molekulardrehung von  $-253^\circ$  für das aktive Kation führt. An dieser Fraktion war besonders merkwürdig, daß sie eine deutliche Veränderung der Drehung mit der Zeit zeigte, und zwar zunächst ansteigend

<sup>9)</sup> Wie groß die experimentellen Schwierigkeiten sind, geht aus den im Versuchsteil mitgeteilten unabhängigen Versuchsreihen hervor, deren molekulare Drehwerte für die einzelnen Fraktionen z. T. erhebliche Abweichungen zeigen; in einer Serie (des Campher-sulfonates) blieb die Zerlegung in den ersten 5 Fraktionen praktisch überhaupt aus. Verarbeitet und ausgewertet wurden meistens nur die Fraktionen mit den höchsten Drehwerten.

bis zum eben erwähnten Maximalwert  $[M]_D = -202^\circ$  und dann fallend bis zur Drehung 0. Für dieses eigenartige Verhalten können wir natürlich keine Erklärung geben. Feststehend und stets reproduzierbar ist aber die Tatsache, daß Fraktionen, die nach Abzug der Molekulardrehungen der Campher-sulfonsäure als linksdrehend für das Kation zu bezeichnen waren, eine zeitliche Drehungsänderung in dem Sinne aufwiesen, daß die Drehung von  $(-)$  nach  $(+)$  oder in anderen Fällen nach  $(\pm)$  übergeht, und zwar erreichte sie in dem ersten Falle einen Maximalwert von  $+17^\circ$  (für das Kation), während im zweiten Falle die unmittelbar beobachtete Molekulardrehung  $(+51^\circ)$  die Drehung des Campher-sulfonsäure-Ions darstellt. Man kann also in diesen Fällen von einer Racemisation der optisch-aktiven stickstoff-haltigen Kations sprechen. Diese Umlagerungs-Erscheinungen treten aber nur auf bei denjenigen Fraktionen, deren Kation nach der Berechnung linksdrehend ist. Fraktionen mit rechtsdrehendem Kation zeigen zeitlich beständige Drehwerte; sie sind auch, was hervorzuheben ist, beständig gegen Wasserstoff-Ionen, sowie gegen länger dauernde Temperatur-Erhöhung<sup>10)</sup>.

Es wurden auch Spaltungsversuche mit dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[benzyl-äthyl-amino]-5-pyrazolon ausgeführt, und zwar ebenfalls mit Hilfe des *d*-Campher-sulfonats. Auch diese Versuche verliefen erfolgreich, insofern es gelang, eine Spitzenfraktion mit einer Molekulardrehung von  $[M]_D = +75.6^\circ$  zu erhalten, woraus sich eine Molekulardrehung für das stickstoff-haltige Kation von  $[M]_D = +24^\circ$  berechnet. Jedoch wurden diese stickstoff-aktiven Salze aus Mangel an Material nicht so eingehend untersucht, wie die des niederen Gliedes dieser Reihe.

Die Verwirklichung des oben (vergl. S. 2326) diskutierten zweiten Stadiums — Ersatz des kohlenstoff-aktiven Anions durch einen inaktiven Säure-Rest, z. B. durch das Perchlorat-Ion, das für einen solchen Versuch besonders geeignet erschien — gelang nicht, da das gewonnene Perchlorat sich als inaktiv erwies.

Damit entfällt natürlich auch die Realisierung des dritten Stadiums, die Isolierung der Tertiärbase in aktiver Form. Dieselbe war bei derartigen Versuchen stets inaktiv.

Diese Versuche zeigen zum ersten Male, daß eine Aktivierung nicht-quartärer Ammoniumsalze in besonders günstig gelagerten Fällen möglich ist. Damit ist aber im Sinne der eingangs gemachten Erörterungen nicht gesagt, daß dreiwertiger Stickstoff in aktiver Form erhalten wurde. Man kann nur sagen, daß die bisher übliche Unterscheidung zwischen quartären und tertiären Salzen in Bezug auf die Aktivierbarkeit<sup>11)</sup> nicht zutreffend ist, daß zwar das Wasserstoffatom an Stelle des Alkylrestes infolge der Beweglichkeit, die es besitzt, die Isolierung aktiver Formen äußerst erschwert, daß aber ein prinzipieller Unterschied nicht vorhanden ist. Dieses Ergebnis würde nicht im Widerspruch stehen zu dem von Meisenheimer letzthin aufgestellten und oben zitierten Satz. Dieser müßte allerdings dahin ergänzt werden, daß nicht-quartärer Stickstoff unter günstigen Umständen in seinen Isomeren existenzfähig ist, ohne daß dazu eine komplizierte Komplexver-

<sup>10)</sup> Die Drehungen mit rechtsdrehendem Kation sind auch in Chloroform zeitlich beständig.

<sup>11)</sup> In rein chemischer Hinsicht, wie Basizität, Salzbildung usw., bleiben natürlich die Unterschiede bestehen.

knüpfung, wie etwa in dem Meisenheimerschen Sarkosin-di-äthylendiaminkobaltisalzen, erforderlich ist.

Wichtiger scheint uns ein anderer Punkt zu sein. Die von uns oben geschilderten Ergebnisse zeigen nämlich, daß diejenigen Fraktionen, welche bei Anwendung eines rechtsdrehenden Anions auch ein rechtsdrehendes Kation enthalten, optisch auffallend beständig sind im Gegensatz zu denjenigen Fraktionen die linksdrehenden Stickstoff enthalten. Man kommt notgedrungen zu der Anschauung, daß die rechtsdrehende Säure-Komponente den rechtsdrehenden Stickstoff stabilisiert, während der linksdrehende Stickstoff infolge der entgegengesetzten Schraubenrichtung leicht der Racemisation verfällt. Diese Betrachtung paßt an sich recht gut zu den Ansichten von E. Wedekind und F. Ney<sup>12)</sup>, welche die ausgesprochene Tendenz der Umlagerung des *d*-*N*-Äthyl-tetrahydro-isochinolinium-essigsäure-*l*-menthylesters in die entsprechende *l*-Form in ähnlicher Weise erklärten. Je nach der Natur der angewandten Radikale erwies sich nämlich überhaupt nur die Form  $[N-, C-]$  als beständig, oder die gleichzeitig entstandene labile Form  $[N+, C-]$  wandelte sich mehr oder weniger schnell in die stabile Form  $[N-, C-]$  um.

Zweifellos liegt hier ein gewisser Widerspruch vor, denn in den wäßrigen Lösungen sind der Hauptsache nach Ionen vorhanden, welche infolge ihrer räumlichen Trennung keinen gegenseitigen Einfluß aufeinander haben sollten. Es ist beabsichtigt, diesen Punkt, der durch die Beständigkeit der Fraktionen mit rechtsdrehendem Kation gegen Wasserstoff-Ionen und die Inaktivität des Perchlorates (s. o.) besonders auffällig ist, durch eine besondere Untersuchung aufzuklären.

Die geschilderten Erfahrungen bieten wenig Aussicht für die Isolierung aktiver Formen einer Verbindung des rein dreiwertigen asymmetrischen Stickstoffs. Auf dem Boden der klassischen Stereochemie<sup>13)</sup> würde man bei endgültigem Ausbleiben des Effektes geneigt sein, die Spiegelbild-Natur des dreiwertigen asymm. Stickstoffs zu verneinen; im Sinne der neueren stereochemischen Theorie von K. Weissenberg würde hingegen das Ausbleiben der aktiven Formen lediglich bedeuten, daß der Energieberg zwischen den beiden Modifikationen nicht hoch genug ist, um die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen beiden Formen zu verhindern.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Phenyl-2,3-dimethyl-4-[äthyl-methyl-amino]-5-pyrazolon.

20 g 4-[Monomethyl-amino]-antipyrin<sup>14)</sup> werden in einem Kolben mit Rückflußkühler mit 14.4 g Äthyljodid auf einem schwach siedenden

<sup>12)</sup> vergl. B. 45, 1301 [1912]. — Diese Umlagerungen erfolgen in alkoholischen Lösungen, in denen nicht unwesentliche Anteile von nicht-dissoziierten Salzen angenommen werden dürfen. Im Verlaufe einer kürzlich zum Abschluß gekommenen Untersuchung, die demnächst veröffentlicht werden soll, werden neuere Beobachtungen über diese Erscheinung mitgeteilt werden.

<sup>13)</sup> Nach F. Hund, Ztschr. Physik 31, 81 ff. [1925], der die stabile Gleichgewichtslage der  $NH_3$ -Molekel berechnete, stellt letztere ein Tetraeder mit drei gleichschenkligen Seitenflächen dar. Diese Erkenntnis ist aber für das vorliegende Problem ohne Bedeutung, da der Ersatz der Wasserstoffatome durch organische Radikale das räumliche Bild in nicht festzustellender Weise verändert.

<sup>14)</sup> Dargestellt nach Reychler, Bull. Soc. chim. France [3] 19, 120 ff. [1898].

Wasserbade erwärmt. Die Reaktionsmasse sintert in sich zu einem zähflüssigen Öl zusammen, das beim Abkühlen teilweise krystallin wird. Der Kolbeninhalt wird in warmem Wasser gelöst und mit 10-proz. Kalilauge versetzt. Die Tertiärbase fällt sofort krystallin aus. Sie wird aus Ligroin umkrystallisiert; Schmp. 92°.

0.1153 g Sbst.: 0.2899 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O. — 0.1131 g Sbst.: 17.36 ccm N (23°, 758 mm.).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 68.49, H 7.74, N 17.12. Gef. C 68.61, H 8.05, N 17.25.

**1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[methyl-äthyl-amino]-5-pyrazolon-d-campher-sulfonat.**

20 g Campher-sulfonsäure<sup>14)</sup> werden in möglichst wenig Essigester in der Wärme gelöst. Eine gleichzeitig hergestellte Lösung von 21 g Tertiärbase in warmem Essigester wird hinzugegeben. Die Lösung wird auf etwa 2/3 ihres Volumens im Vakuum bei etwa 25° eingeengt. Beim Stehenlassen evtl. beim Anreiben beginnt langsam die Krystallisation des Campher-sulfonates. Oft beansprucht die Krystallisation mehrere Tage. Um alles Salz aus der Lösung niederzuschlagen, wird Äther zugesetzt. Eine zuerst auftretende milchige Trübung wandelt sich bald in einen krystallinen Niederschlag um. Das Campher-sulfonat wird aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 142—143°. Ausbeute etwa 32—33 g.

0.1239 g Sbst.: 0.2730 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O. — 0.1427 g Sbst.: 0.0704 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1265 g Sbst.: 9.85 ccm N (23°, 758 mm.).

C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 60.37, H 7.34, N 8.81, S 6.65. Gef. C 60.11, H 7.51, N 8.95, S 6.78.

**Fraktionierte Krystallisation.**

20 g Campher-sulfonat (Schmp. 142—143°) werden in warmem Essigester gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich Krystalle ab, die sofort abfiltriert werden. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingedunstet, bis sich wieder Krystalle abscheiden, die sofort filtriert werden usw. Auf diese Weise werden 5—7 Fraktionen gewonnen, je nach der Menge Essigester, die zur Lösung verwandt wird.

Sämtliche so erhaltenen Fraktionen werden in einem Landoltschen Halbschatten-Apparat auf ihr optisches Drehungsvermögen untersucht. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberlampe nach Lummer-Straubel. Mit Hilfe zweier Filterlösungen<sup>15)</sup> wird monochromatisches Licht der Wellenlänge 587 μμ erhalten. Zwischen Filter und Objektiv-Linse des Apparates ist noch eine zweite Linse angebracht, die den Zweck hat, die Ablesungen unabhängig von den Helligkeits-Schwankungen der Lampe zu machen. Polariert wird stets im 1-dm-Rohr und bei Zimmer-Temperatur (17—18°). Als Lösungsmittel dient Wasser. Gesamtmenge 20 g.

Faktion I = 3 g;	Schmp. 142—143°;	c = 1.012;	α = + 0.18°;	[M] <sub>D</sub> = + 86.8°
„ II = 3 g;	142—143°;	c = 1.210;	α = + 0.16°;	„ = + 63.4°
„ III = 4 g;	142—143°;	c = 2.801;	α = + 0.36°;	„ = + 59.6°
„ IV = 5 g;	142—143°;	c = 1.402;	α = + 0.15°;	„ = + 50.2°
„ V = 2 g;	141—142°;	c = 1.015;	α = + 0.07°;	„ = + 36.1°
„ VI = 2.5 g;	141—142°;	c = 2.431;	α = + 0.17°;	„ = + 35.6°.

<sup>16)</sup> vergl. Freudenberg, B. 57, 1551 [1924].

In dieser Art wurden verschiedene Serien Campher-sulfonat fraktioniert und auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über die von uns erhaltenen molekularen Drehwerte (mit den zugehörigen Konzentrationen in Klammern).

Frakt.	Serie A	Serie B	Serie C	Serie D	Serie E	Serie F	Serie G
I	+86.6° (1.012)	+67.7° (3.382)	+81.7° (2.002)	+50.15° (4.812)	+63.4° (2.210)	+68.2° (3.211)	+82.3° (2.701)
II	+63.4° (1.210)	+61.06° (1.924)	+52.08° (3.341)	+52.5° (5.411)	+61.4° (1.015)	+52.8° (4.012)	+76.3° (2.701)
III	+59.6° (2.801)	+55.3° (2.302)	+39.75° (1.324)	+48.6° (4.811)	+59.6° (2.281)	+51.7° (4.201)	+62.0° (2.704)
IV	+59.2° (1.402)	+46.9° (3.521)		+49.2° (2.415)	+57.0° (2.283)	+45° (3.287)	+61.9° (2.707)
V	+36.1° (1.015)			+48.2° (2.361)	+50.0° (1.387)		+49.5° (2.702)
VI	+35.6° (2.431)			+76.6° (1.617)	+35.6° (2.402)		+51.2° (2.702)

In den wagerechten Kolumnen sind die Fraktionen ihrer Löslichkeit nach geordnet (von I—VI abnehmende Löslichkeit). In Serie G ist die Konzentration stets gleich gewählt worden, um von etwaigen Schwankungen der Drehwerte mit der Konzentration unabhängig zu werden. Zieht man den molekularen Drehwert der Campher-sulfinsäure  $[M]_D = +51.2^\circ$  von den erhaltenen Molekulardrehungen der Campher-sulfonate ab, so resultieren die Drehungen des stickstoff-haltigen Kations, die aus nachstehender Übersicht zu entnehmen sind:

Frakt.	Serie A	Serie B	Serie C	Serie D	Serie E	Serie F	Serie G
I	+35.6°	+16.5°	+30.5°	± 0°	+12.2°	+17.0°	+31.0°
II	+12.2°	+ 9.8°	± 0°	+1.3°	+10.2°	± 0°	+25.1°
III	+ 8.4°	+ 3.1°	-11.3°	-2.6°	+ 8.4°	± 0°	+10.8°
IV	± 0°	- 4.3°		-2.0°	+ 5.8°	- 6.2°	+10.7°
V	-15.6°			-3.0°	± 0°	± 0°	± 0°
VI	-15.6°			-127.8°	-16.7°		± 0°

Serie D zeigt das Bild des ungespaltenen Campher-sulfonates. Frakt. V und VI der Serie A haben nach 24 Stdn. ein  $[M]_D = +68.2^\circ$  bzw.  $+17^\circ$  (auf das Kation berechnet). Fraktion III aus Serie C und Fraktion VI aus Serie E zeigen nach 24 Stdn. ein  $[M]_D$  von  $51^\circ$  bzw.  $± 0^\circ$ .

In Serie D findet sich eine Endfraktion (Schmp.  $139^\circ$ ), die folgendes zeitliches Verhalten zeigt:

Beobachtungs-Temperatur:  $17^\circ$ ;  $c = 1.17$ .

$t$  in Minuten ..... 0 180 1290 1455 1470 1630 1690  
 $\alpha$  (Ablesungswinkel).  $-0.26^\circ$   $-0.51^\circ$   $-0.68^\circ$   $-6.36^\circ$   $± 0^\circ$   $+0.01^\circ$   $-0.02^\circ$

Molekulargewichts-Bestimmung der Fraktion VI (Serie D) nach Rast: 0.0101 g Sbst. in 0.1000 g Campher:  $\Delta = 8.8^\circ$ .

Ber. M. 477. Gef. M. 459.

Titration: 0.0765 g Subst. verbrauchten 16.2 ccm KOH; das entspricht einem Gehalt an Campher-sulfonsäure von 48.1% (ber. 48.74%). Aus den Ablesungswinkeln der Tabelle berechnet sich aus der höchsten Minus-Drehung (0.68°) eine Molekulardrehung von 202°.

Bei allen nachherigen Fraktionierungen ist trotz aller Bemühungen nie wieder ein ähnlicher Effekt beobachtet worden.

In einer anderen Versuchsreihe wurde jegliches Erwärmen beim Lösen und Einengen vermieden. Die Substanz wird in kaltem Essigester gelöst und durch Zusatz von Äther sukzessive ausgefällt. Auf diese Weise erhält man zuweilen Fraktionen vom Schmp. 88°, die aber nach ausgiebigem Trocknen in der Vakuum-Trockenpistole den normalen Schmp. 142—143° zeigen. Auch die Krystall-Lösungsmittel enthaltenden Fraktionen haben einen mit der Löslichkeits-Abnahme symbat verlaufenden Gang des Drehungsvermögens, der aber nach dem Trocknen bis zum konstanten Gewicht mehr oder weniger verschwindet. Im Gegensatz hierzu ändert sich die Drehung des lösungsmittel-freien Campher-sulfonates vom Schmp. 142—143° (s. o.) nach dem Erhitzen auf 110° nicht.

**1 - Phenyl-2.3 - dimethyl-4 - [äthyl-methyl-amino]-5 - pyrazolon-d-brom-campher- $\pi$ -sulfonat.**

10 g Tertiärbase werden in der berechneten Menge verd. Salzsäure gelöst; beim Eindunsten der Lösung scheidet sich das Hydrochlorid in knolligen, bräunlichen Aggregaten aus, die scharf getrocknet werden. In absol. Methanol werden 10 g *d*-brom-campher-sulfonsaures Silber gelöst und zu einer Lösung von 6.72 g Hydrochlorid in absol. Methanol gegeben. Die Lösung wird ohne Erwärmen<sup>16)</sup> kräftig geschüttelt; nach etwa 1/2 Stde. lässt man das ausgefallene Chlorsilber sich absetzen. Das Chlorsilber wird filtriert und gewogen; erhalten wurden 3.49 g AgCl, was einer vollständigen Umsetzung entspricht. Die methylalkoholische Lösung wird im Vakuum bei etwa 25—30° auf 1/3 ihres Volumens eingedunstet. Nach 3-tägigem Stehen scheidet sich das Brom-campher-sulfonat in derben Prismen ab. Aus der Mutterlauge setzt sich nach dem Einengen und nach Überschichten mit Äther ein Öl ab, das beim Anreiben mit Essigester erstarrt. Das Brom-campher-sulfonat wird aus Essigester-Aceton umkrystallisiert. Schmp. 187—188°. Ausbeute 11.5 g (theoret. 13 g).

0.1643 g Sbst.: 0.3111 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O. — 0.1389 g Sbst.: 9.31 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1163 g Sbst.: 0.0399 g AgBr. — 0.1238 g Sbst.: 0.0496 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>BrS. Ber. C 51.80, H 6.12, N 7.55, Br 14.39, S 5.75.  
Gef. „ 51.65, „ 6.32, „ 7.71, „ 14.61, „ 5.51.

**Fraktionierte Krystallisation I.**

12 g Brom-campher-sulfonat wurden mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Essigester (unter Zusatz von sehr wenig Aceton) gekocht; vom Un gelösten wurde abfiltriert, dies wieder ausgekocht usf. Auf diese Weise wurden folgende Fraktionen erhalten:

<sup>16)</sup> Bei einem Vorversuch wurde die Lösung zwecks Beschleunigung der Umsetzung erwärmt, wobei aber rot-blaue Zersetzungsprodukte auftraten.

## Reihe A (Lösungsmittel: Wasser).

Faktion I: c = 1.397; $\alpha$ = + 0.81°; [M] <sub>D</sub> = + 322.3°; Schmp. 188°			
„ II: c = 1.550; $\alpha$ = + 0.88°; „ = + 321.8°; „ 188°			
„ III: c = 2.123; $\alpha$ = + 1.15°; „ = + 301.2°; „ 198°			
„ IV: c = 2.390; $\alpha$ = + 1.30°; „ = + 302.3°; „ 188°			
„ V: c = 1.918; $\alpha$ = + 0.89°; „ = + 260.0°; „ 188°			
„ VII: c = 2.102; $\alpha$ = + 1.04°; „ = + 275.4°; „ 188°			
„ VIII: c = 2.712; $\alpha$ = + 1.34°; „ = + 276.8°; „ 188°			
„ IX: c = 0.998; $\alpha$ = + 0.77°; „ = + 265.5°; „ 188°			
„ IX: c = 1.012; $\alpha$ = + 0.49°; „ = + 270.0°; „ 186°.			

## Reihe A (Lösungsmittel: Wasser).

Nach Abzug von +273.5° (Molekulardrehung des *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonsäure-Ions) ergeben sich für die 5 ersten Fraktionen folgende Molekulardrehungen<sup>17)</sup> für das aktive Kation:

I.: [M]<sub>D</sub> = + 48.8°; II.: [M]<sub>D</sub> = + 48.3°; III.: [M]<sub>D</sub> = + 27.7°; IV.: [M]<sub>D</sub> = + 28.8°; V.: [M]<sub>D</sub> = + 13.5°.

Eine zweite Fraktionierungsreihe wurde untersucht, bei der die Konzentrationen für die polarimetrischen Messungen praktisch gleich gehalten wurden.

## Reihe B.

Faktion I: c = 1.508; $\alpha$ = + 0.88°; [M] <sub>D</sub> = + 324°; Schmp. 188°			
„ II: c = 1.510; $\alpha$ = + 0.82°; „ = + 304°; „ 188°			
„ III: c = 1.504; $\alpha$ = + 0.78°; „ = + 288°; „ 188°			
„ IV: c = 1.501; $\alpha$ = + 0.75°; „ = + 276°; „ 188°			
„ V: c = 1.500; $\alpha$ = + 0.76°; „ = + 277°; „ 187°.			

Hieraus berechnen sich für die beiden ersten Fraktionen folgende Molekulardrehungen für das aktive Kation:

I.: [M]<sub>D</sub> = + 50.5°. II.: [M]<sub>D</sub> = + 30.5°.

Perchlorat. Aus den Spalten-Faktionen wurde durch Umsetzung mit Perchloräure das Perchlorat dargestellt. Es fällt aus konz. wäßriger Lösung auf Zusatz von konz. Perchlorsäure glatt aus. Es wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 189—191°. (Polarisation: c = 1.634;  $\alpha$  = 0.0°.) Ein anderer Teil des Perchlorats wurde lediglich durch Waschen mit eiskaltem Wasser gereinigt, doch auch so ist keine Aktivität festzustellen. Die aus dem Brom-campher-sulfonat, wie auch aus dem Campher-sulfonat, regenerierte Base ist stets inaktiv.

## Fraktionierte Krystallisation II.

8 g *d*-Brom-campher- $\pi$ -sulfonat wurden in Essigester-Aceton völlig gelöst. Durch vorsichtige Zugabe von Äther wurde wie beim Campher-sulfonat, fraktioniert gefällt. Sämtliche Fraktionen schmolzen bei 188°.

Faktion I: c = 1.322; $\alpha$ = + 0.75°; [M] <sub>D</sub> = + 304°			
„ II: c = 1.000; $\alpha$ = + 0.56°; „ = + 313°			
„ III: c = 1.266; $\alpha$ = + 0.52°; „ = + 292°			
„ IV: c = 1.007; $\alpha$ = + 0.49°; „ = + 271°			
„ V: c = 0.998; $\alpha$ = + 0.50°; „ = + 278°.			

<sup>17)</sup> Bei einem Ablesefehler von  $\pm 0.02^\circ$  haben die Werte für die Molekulardrehungen eine Genauigkeit von  $\pm 15^\circ$ . Die Ablesungswerte sind immer Mittelwerte aus 6 Wertpaaren (Nullpunkts- und Lösungs-Einstellungen); Ablesungswinkel, die nicht größer als  $0.02^\circ$  waren, wurden deshalb als  $0.00^\circ$  ausgewertet.

Polarisation in Gegenwart von Salzsäure: 0.1000 g Sbst. (Fraktion II) wurden in 10 ccm 30-proz. Salzsäure gelöst:  $c = 1.000$ ;  $\alpha = + 0.56^0$ ;  $[M]_D = + 313^0$ . — 0.0272 g Sbst. derselben Fraktion wurden zum Vergleich in 10 ccm Wasser gelöst:  $c = 0.972$ ;  $\alpha = + 0.54^0$ ;  $[M]_D = + 308^0$ .

Polarisation in Chloroform:  $c = 1.015$ ;  $\alpha = + 0.70^0$ ;  $[M]_D = + 391^0$ .

Polarisation nach erfolgter Temperatur-Erhöhung: 0.1309 g Sbst. wurden im 10-cm-Meßkolben mit etwas Wasser übergossen und 5 Min. in ein lebhaft siedendes Wasserbad gehalten. Nach erfolgter Abkühlung wurde auf 10 ccm aufgefüllt:  $c = 1.309$ ;  $\alpha = + 0.73^0$ ;  $[M]_D = + 312^0$ . Sämtliche Polarisationen wurden mit der gleichen Fraktion ausgeführt.

Spaltungsversuche mit dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[benzyl-methyl-amino]-5-pyrazolon-*d*-campher-sulfonat.

Das für diese Versuche benötigte 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[benzyl-methyl-amino]-5-pyrazolon wurde entgegenkommenderweise von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst zur Verfügung gestellt. Die Darstellung des Campher-sulfonates erfolgte analog der des Campher-sulfonates der Äthylbase. Das neue Campher-sulfonat schmilzt — aus Essigester umkristallisiert — bei 132—133°.

0.1248 g Sbst.: 0.2919 g  $\text{CO}_2$ , 0.0761 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1153 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 754 mm). — 0.1323 g Sbst.: 0.0609 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ . Ber. C 64.00, H 6.67, N 8.00, S 6.09. Gef. C 63.8, H 6.83, N 8.29, S 6.33.

#### Faktionierte Krystallisation.

Das Campher-sulfonat wurde aus Essigester fraktioniert krystallisiert. Die Polarisationen der einzelnen Fraktionen in wässriger Lösung führten zu folgenden Zahlen:

Faktion I:  $c = 1.673$ ;  $\alpha = + 0.24^0$ ;  $[M]_D = + 75.6^0$   
 „ II:  $c = 1.577$ ;  $\alpha = + 0.18^0$ ; „ = + 61.5°  
 „ III:  $c = 1.034$ ;  $\alpha = + 0.10^0$ ; „ = + 52.1°  
 „ IV:  $c = 1.763$ ;  $\alpha = + 0.15^0$ ; „ = + 44.6°.

Nach Abzug der Molekulardrehung für das *d*-Campher-sulfonsäure-Ion ergibt sich für die schwerlöslichste Fraktion (I) ein  $[M]_D$  von 24.4° für das aktive Kation.

Der I.-G. Farbenindustrie-Aktien-Gesellschaft, Werk Höchst, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial.