

511. A. Ladenburg: Ueber den asymmetrischen Stickstoff.

[V. Abhandlung.]

(Eingegangen am 23. November.)

Die Imide der Weinsäure und Benzoylweinsäure.

Nachdem ich, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, die Existenz des Isoconiins sichergestellt habe, und nachdem schon in der I. Abhandlung über diesen Gegenstand nachgewiesen worden war, dass diese nur durch die Hypothese eines asymmetrischen Stickstoffs zu erklären sei, musste ich bemüht sein, weitere Thatsachen zu Gunsten dieser Hypothese beizubringen, um sie in den Rang einer Theorie zu erheben.

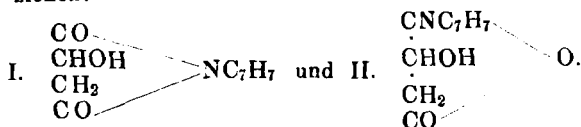
Wenn man sich nach passenden Objecten für derartige Studien umsieht, so wird der Blick sehr bald auf die Säureimide gelenkt und zwar, da es sich hier um optisch-active Körper handelt, auf die Imide der Aepfelsäure und Weinsäure.

Nun sind die Imide der Aepfelsäure neuerdings von Giustiniani einer ziemlich eingehenden Untersuchung unterzogen worden¹⁾, bei der er zwei isomere Benzylmalimide entdeckte, die sich namentlich durch ihr ungleich grosses optisches Drehungsvermögen unterscheiden. Er selbst hat für diese interessante Isomerie verschiedene Structur angenommen, und erst van't Hoff hat auf diese Erscheinung meine Hypothese des asymmetrischen Stickstoffs angewendet²⁾.

Mir erschien von Wichtigkeit, zunächst die von Giustiniani aufgefundenen Thatsachen zu controlliren, und ich habe daher gemeinschaftlich mit cand. chem. Herz eine erneute Untersuchung der Aepfelsäureimide begonnen, über die ich später berichten werde.

Sind die Thatsachen von Giustiniani sicher gestellt, so bieten sich zu ihrer Erklärung zwei Wege dar: man kann entweder Structurisomerie oder Stereoisomerie annehmen.

Im ersteren Fall hätte man die zwei Formeln I und II in Betracht zu ziehen:



Beide Formeln sind schon für die Imide in Vorschlag gekommen, indem man die Imide der Tautomerie fähig ansah, doch ist es a priori nicht ausgeschlossen, dass die Imide in zwei verschiedenen Formen auftreten könnten, welche diesen Formeln entsprechen. Das hat auch Giustiniani angenommen.

¹⁾ Gazz. chim. 33, 168.²⁾ Die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl., S. 131.

Derartige Isomerien sind aber meines Wissens bei inactiven Säuren bisher niemals beobachtet worden. Doch war damit die Frage noch nicht entschieden, da überhaupt die Imide noch nicht sehr genau untersucht sind. Ich habe deshalb durch meine Schüler eine eingehende Untersuchung der Imide zweibasischer Säuren vornehmen lassen, namentlich der Bernsteinsäure, der inactiven Aepfelsäure, der Mesoweinsäure und der Traubensäure. Von diesen ist die letztere beendigt und hat ergeben, wie weiter unten ausführlich mitgetheilt wird, dass von jedem Imid nur eine Form auftritt und keinerlei Isomerie beobachtet wird.

Ich glaube daher vorläufig berechtigt zu sein, die Möglichkeit der Structurisomerie zu verneinen und nur Stereoisomerie in Betracht zu ziehen.

Dann aber bildet die Isomerie der Benzylmalimide ein zweites Beispiel für die Existenz des asymmetrischen Stickstoffs und kann ganz in derselben Weise erklärt werden, wie ich das Isoconiin gedeutet habe. Deshalb behalte ich mir auch vor, die andern substituirten Malimide näher zu studiren, um eventuell auch dort ähnliche Isomerien zu finden.

Einstweilen aber habe ich eine Untersuchung der Weinsäureimide begonnen und will heute über einige dabei gewonnene Resultate berichten.

Die Imide der Weinsäure sind bisher fast unbekannt, nur das Benzyltartrimid ist von Giustiniani beschrieben worden (diese Berichte 27, Ref. 394). Dies mag daher rühren, dass das Imid selbst, wenigstens nach der gewöhnlichen Methode, nicht erhalten werden kann. Dagegen lassen sich die substituirten Imide sehr leicht darstellen, indem man das Bitartrat eines organischen primären Amins bis zur Zersetzung, deren Temperatur meist nahe beim Schmelzpunkt liegt, erhitzt.

Methyltartrimid.

Das Bitartrat des Methylamins krystallisirt in Tafeln vom Schmelzpunkt 170°. Bei dieser Temperatur findet gleichzeitig Zersetzung unter Wasserabspaltung statt. Zur Darstellung wird im Metallbad bis auf diese Temperatur so lange erhitzt, als noch Wasser entsteht. Der dunkelroth gefärbte Rückstand wird mit Alkohol ausgelaugt und lange mit Thierkohle gekocht.

Nach Absaugen und Erkalten krystallisirt ein Körper in farblosen Nadeln aus, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein ist, d. h. seinen Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Dieser Körper hat die Zusammensetzung eines Methyltartrimids.

Analyse¹⁾: Ber. für $C_5H_7NO_4$.

Procente: C 41.38, H 4.82, N 9.65.

Gef. » » 41.8, » 5.09, » 9.7.

¹⁾ Die Abweichungen im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt rühren von einer Verunreinigung des Sauerstoffs her, der von Elkan bezogen worden war.

Dies Methyhtartrimid schmilzt bei 178° , ist in Wasser ziemlich leicht, in Aether so gut wie unlöslich. In 100 Th. absoluten Alkohols lösen sich 2.37 Th. bei 17° , in 100 Th. Alkohol von 95 pCt. 4.03 Th. bei 19° . Aus Wasser erhält man beim langsamen Verdunsten grosse Krystalle, deren Bestimmung ich Hrn. cand. chem. Herz verdanke:

Krystallsystem: Rhombisch.

Optische Axenebene: Basis.

Axenverhältniss.

$$a : b : c = 0.7247 : 1 : 0.2569.$$

Auftretende Flächen: b (010), m (110), n (210), d (011).

Winkeltabelle:

	gefunden	berechnet
(010) : (011)	$75^{\circ} 34'$	$75^{\circ} 35\frac{1}{2}'$
(011) : (011)	$28^{\circ} 49'$	—
(010) : (110)	$54^{\circ} 7'$	$54^{\circ} 4'$
(110) : (110)	$71^{\circ} 52'$	—
(010) : (210)	$70^{\circ} 8'$	$70^{\circ} 8'$
(210) : (210)	$39^{\circ} 44'$	—
(110) : (011)	$81^{\circ} 29'$	$81^{\circ} 35\frac{2}{3}'$
(210) : (011)	$84^{\circ} 59'$	$85^{\circ} 8\frac{2}{3}'$

Habitus der Krystalle lang säulenförmig. Von jedem Prisma sind gewöhnlich nur zwei Flächen entwickelt. Spaltbarkeit wahrnehmbar nach b (010).

Das Molekulargewicht wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung einer wässrigen Lösung bestimmt und ergab 140.6, während die Formel 145 verlangt.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens dienten folgende Daten:

	Procentgehalt in wässriger Lösung	α_D	d	$[\alpha_D]$
I	7.31	14.54	1.0242	194.2 $^{\circ}$
II	9.04	18.02	1.0291	193.6 $^{\circ}$
III	12.94	26.04	1.0445	192.58 $^{\circ}$.

Aus I und III ergeben sich für die Gleichung:

$$[\alpha_D] = A + Bq$$

$$A = 167.53^{\circ} \text{ und } B = 0.2877.$$

Setzt man $q = 90.96$, so findet man übereinstimmend mit der Beobachtung II für $[\alpha_D] = 193.69^{\circ}$.

Aus den Mutterlaugen dieses Methylimids krystallisirte nach starkem Eindampfen ein zweiter Körper aus, der durch Kochen mit Thierkohle und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei $152-153^{\circ}$ und änderte sich bei

weiterem Umkrystallisiren nicht, und auch sonst machte der Körper einen durchaus einheitlichen Eindruck. Er wurde allerdings nur in kleinen, nicht messbaren Krystallen erhalten, die aber einen homogenen Charakter hatten. Die Zusammensetzung entsprach dem Methyltartrimid.

Analyse ¹⁾: Ber. für $C_5H_7NO_4$.

Procente: C 41.38 H 4.82 N 9.65.

Gef. » » 41.83 » 5.2 » 9.8.

Das Molekulargewicht, in wässriger Lösung bestimmt, ergab 138.4, während die Theorie 145 verlangt.

Die Löslichkeit in Wasser und Aether ist etwas grösser als die des bei 178° schmelzenden Imids. In 100 Th. absoluten Alkohols lösen sich 2.86 Th. bei 17° , in 100 Th. 95procentigen Alkohols 4.84 Th. bei 19° .

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens, das in wässriger Lösung bestimmt wurde, ergaben sich folgende Werthe:

Procentgehalt	Drehungswinkel	Dichte	Drehvermögen
7.73	8.39°	1.0236	106°
9.15	9.89°	1.0301	105°
16.96	18.3°	1.0607	101.7°

Diese Werthe lassen sich durch die Gleichung:

$$[\alpha_D] = A + Bq$$

darstellen, worin

$$A = 63.02^\circ \text{ und } B = 0.4659.$$

Der Drehungswinkel wurde bei absolut alkoholischer Lösung in 1.71procentiger Lösung im Zweidecimeterrohr zu 2.7° beobachtet.

Von diesem niedriger schmelzenden Körper wurden sehr verschiedene Ausbeuten erhalten und zwar um so mehr, je höher die Zersetzungstemperatur des Bitartrats getrieben wurde.

Wurde dieselbe im luftverdünnten Raum bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt, so wurde fast ausschliesslich das bei 178° schmelzende Imid erhalten. Dieses aber ging beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wenigstens theilweise in den niedriger schmelzenden Körper über.

Bei der grossen Wichtigkeit, die eine Isomerie bei den Methyltartrimiden darbietet, lag mir natürlich Alles daran, die Thatsachen möglichst sicher zu stellen, und ich habe deshalb die Darstellung dieser Imide häufig wiederholt. Dabei hat sich nun gezeigt, dass der bei 152° — 154° schmelzende Körper nicht immer das gleiche Drehungsvermögen zeigte, selbst wenn man unter denselben Bedingungen untersucht. Ich habe deshalb diesen Punkt einer näheren Prüfung unter-

¹⁾ Die Analyse war mit demselben Sauerstoff wie oben ausgeführt, und die Differenzen zwischen den theoretischen und gefundenen Werthen haben denselben Grund wie oben.

zogen, indem ich die Drehung einer 1.71procentigen absolut alkoholischen Lösung im Zweidecimeterrohr feststellte, dann den Körper aus Alkohol umkrystallisirte und von Neuem den Ablenkungswinkel bestimmte.

So wurden einmal folgende Werthe erhalten:

Drehungswinkel: 2.7° 2.43° 2.15° 1.78°
 Schmelzpunkte: $151-153^{\circ}$ $151-153^{\circ}$ $152-153^{\circ}$ $152-153^{\circ}$.

Bei Anwendung grosser Mengen Substanz fand ich:

Drehungswinkel: 2.45° 2.33° 2.15° .
 Schmelzpunkte: $152-153^{\circ}$ $153-154^{\circ}$ $153-154^{\circ}$

Diese Beobachtungen liessen mir die Einheitlichkeit des bei 153° schmelzenden Imids verdächtig erscheinen, und ich beschloss, diese Frage definitiv zu erledigen. Die Möglichkeit dazu erkannte ich in der Darstellung der in den Imiden enthaltenen Weinsäuren und Bestimmung des Drehungsvermögen derselben.

Es handelte sich dabei um eine Zerlegungsmethode der Imide, bei der die optische Activität der Weinsäure in keiner Weise verändert wird. Eine solche zu finden machte Schwierigkeiten, da weder Alkali, noch Kalk, noch Wasser bei 120° , noch unterbromigsaurer Natron, noch Chlorkalk, noch verdünnte Schwefelsäure sich geeignet erwiesen.

Schliesslich wurde im Baryt das richtige Reagenz gefunden.

0.6 g des Imids werden 8 Stunden mit 10 g Barythydrat und 70 ccm Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Dann setzt man 6 g Kaliumcarbonat zu und schüttelt, bis eine Probe des Filtrats keine Spur von Baryum mehr enthält. Da dies meist eine Stunde dauert, so bedient man sich zweckmässig der Schüttelmaschine. Dann wird abgesaugt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleiacetat gefällt. Das weinsäure Blei wird sorgfältig ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen reine Weinsäure.

Das Imid vom Schmp. 178° ergab so unveränderte *d*-Weinsäure, die in 10procentiger wässriger Lösung einen Drehungswinkel von 1.38° im Decimeterrohr zeigt.

Nun wurde das Imid vom Schmp. $152-154^{\circ}$, das in 1.71 proc. alkoholischer Lösung im Zweidecimeterrohr eine Ablenkung der Polarisations-ebene um 3.21° zeigte, in derselben Weise behandelt und lieferte eine Weinsäure, die in 10proc. Lösung einen Drehungswinkel von 0.81° ergab. Daraus folgt, dass diese Weinsäure mit *m*- oder *r*-Weinsäure gemengt ist, und dies wieder führt dazu, das bei 153° schmelzende Imid als ein Gemenge eines *d*-Weinsäureimids mit Traubensäure- oder Mesoweinsäure-Imid anzusehen. Eine solche Auffassung wird um so

berechtigter, wenn man die Drehungswinkel der Imide mit den Drehungswinkeln der daraus dargestellten Weinsäuren in Proportion stellt.

Das bei 178° schmelzende Imid dreht nämlich im Zweidecimeterrohr in 1.71 procentiger absolut alkoholischer Lösung 5.68° nach rechts, und man hat

$$5.68^{\circ} : 3.21^{\circ} = 1.38 : x,$$

wo x zu 0.78 berechnet wird, während die Beobachtung 0.81 ergab.

Jeder Zweifel an der Richtigkeit der Auffassung, wonach das bei 153° schmelzende Imid ein Gemenge von *d*- und *r*-Weinsäure-Methylimid darstellt, wurde durch Herstellung eines solchen Gemenges gehoben.

Das Traubensäuremethylimid, das in ähnlicher Weise, wie die Weinsäureimide, dargestellt werden kann, schmilzt bei 157.5 — 158° .

Mengt man 1.7106 g *d*- mit 1.2897 g *r*-Weinsäuremethylimid, löst sie und verdampft zur Trockne, so schmilzt das Product bei 152 bis 153° , zeigt im 2-Decimeterrohr in 1.71 procentiger, absolut alkoholischer Lösung eine Drehung von 3.05° . Durch Umkrystallisiren fällt die Drehung auf 2.77° usw.

Aethyltartrimid.

Dasselbe wurde genau wie das Methylimid dargestellt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt zuerst ein Körper, dessen Schmelzpunkt nach gehöriger Reinigung bei 171 — 174° liegt, und der zweifellos das *d*-Aethyltartrimid darstellt. Die Analyse ergab mit der Formel $C_8H_9NO_4$ übereinstimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 45.28, H 5.7, N 8.8.

Gef. » » 45.4, » 6.02, » 9.1.

Das Molekulargewicht wurde zu 150 gefunden, während 159 von der Formel gefordert wird. Das spec. Drehungsvermögen wurde in wässriger Lösung

bei 5.74 procentiger Lösung zu 164.9°

» 7.32 » » » 165.6°

» 8.57 » » » 166.2°

gefunden.

Neben diesem Imid findet sich in den Lösungen ein Körper, der auch dieselbe Zusammensetzung, den Schmelzpunkt 160 — 162° und ein niedrigeres Drehungsvermögen besitzt. Offenbar muss derselbe auch wieder als ein Gemenge aufgefasst werden, was nicht weiter nachgewiesen wurde.

Benzoylmethyltartride.

Zunächst wurde versucht, derartige Körper aus Benzoylweinsäure darzustellen. Eine solche beschreibt bereits Dessaignes, der sie

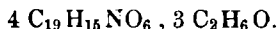
aus Benzoëssäure und Weinsäure erhalten haben will¹⁾. Es war mir jedoch nicht möglich, nach dieser Methode etwas gut Charakterisirtes zu erhalten. Dagegen gelingt die Darstellung der Benzoylweinsäure leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Weinsäure. Die so gewonnene Benzoylweinsäure hat sehr merkwürdige Eigenschaften, die mir eine nähere Untersuchung wünschenswerth erscheinen lassen. Doch verschiebe ich die Besprechung auf später, da sich die betr. Imide viel leichter durch Benzoylirung des oben beschriebenen Methyltartrims darstellen lassen.

Benzoylchlorid wirkt schon bei Wasserbadtemperatur auf Methyltartrimid unter Salzsäureabspaltung ein. Es entsteht dabei aber, selbst wenn man weit weniger als 1 Molekül Chlorid auf 1 Molekül Imid anwendet, vorzugsweise die Dibenzoylverbindung, während das Monobenzoyltartrimid nur in untergeordneten Mengen auftritt. Dieses wurde daher nur flüchtig untersucht. Es lässt sich von der Dibenzoylverbindung durch Aether, worin es ganz unlöslich ist, trennen, bildet hübsche Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können, und schmilzt bei 160—161°. Die Analyse gab auf die Formel $C_{12}H_{11}NO_5$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 57.84, H 4.42.

Gef. » » 58.19, » 4.9.

Dibenzoylmethyltartrimid erhält man ausschliesslich, wenn man Methyltartrimid mit 2 Molekülen Benzoylchlorid im kochenden Wasserbad mehrere Stunden erhitzt. So entsteht ein flüssiges Product, das man mit heissem Wasser mehrfach behandelt, um alles unveränderte Methylimid und alle Benzoëssäure zu entfernen. Der Rückstand wird dann aus Alkohol 2—3 Mal umkrystallisirt, wobei man farblose glänzende Prismen erhält, die lufttrocken bei etwa 68° schmelzen oder doch wenigstens sofort zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen, wenn man sie in einen vorher auf 68° erhitzten Schmelzpunktsapparat hineinbringt. Diese Substanz enthält Krystallalkohol, aber kein ganzes Molekül, ihre Analysen stimmen am besten zur Formel



Ber. Procente: Alkohol 8.9, C 63.48, H 5.03.

Gef. » » 8.64, » 63.72, 63.46, » 5.57, 5.48.

Der Alkohol wird schon bei wenig erhöhter Temperatur abgegeben. In einigen Stunden bei 60°, in noch kürzerer Zeit bei 100°. Auffallender Weise entsteht dabei aber nicht derselbe Körper, sondern es entstehen zwei isomere Verbindungen, je nach der Temperatur, bei der die Zersetzung vorgenommen wird. Vertreibt man den Alkohol im Trockenapparat bei 100°, so schmilzt die Substanz und bleibt geschmolzen. Bei Anwendung kleiner Mengen sind nur 1—2 Stunden

¹⁾ Jahresber. 1857, 307.

bis zur völligen Vertreibung des Alkohols nöthig, und beim Erkalten erstarrt die Substanz zu einer durchsichtigen, glasartigen, spröden Masse, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. Dieses α -Dibenzoyltartrimethylimid schmilzt bei 56° , d. h. es schmilzt rasch und vollständig, sobald man es in einen auf diese Temperatur erhitzten Raum bringt. Seine Zusammensetzung entspricht dem Dibenzoylmethyltartrimid, d. h. der Formel $C_{19}H_{15}NO_6$.

Ber. Procente: C 64.59, H 4.25, N 3.99.

Gef. » » 64.59, » 4.6, » 4.61.

Das Molekulargewicht wurde in Benzol, worin es sich leicht löst, nach der kryoskopischen Methode bestimmt und ergab in 1.12procentiger Lösung 304.9, in 2.21procentiger Lösung 307.4, während die Theorie 353 verlangt.

Dieses α -Dibenzoylmethyltartrimid geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas erhöhter Temperatur, die aber unter dem Schmelzpunkte liegen muss, rascher in die β -Verbindung, die bei $106-108^{\circ}$ schmilzt, über.

Zur Darstellung des β -Dibenzoylmethyltartrimids geht man zweckmässig von der oben beschriebenen Krystallalkoholverbindung aus und erwärmt sie etwa 6—10 Stunden auf 60° , so dass der Alkohol vollständig ohne Schmelzung vertrieben wird. Der Rückstand, der bei weiterem Erwärmen keine Gewichtsabnahme mehr zeigen darf, schmilzt glatt bei $106-107^{\circ}$. Er hat auch die Zusammensetzung $C_{19}H_{15}NO_6$, wie aus der Analyse hervorgeht:

Analyse: Ber. Procente: C 64.59, H 4.25.

Gef. » » 64.66, » 4.74.

Auch das Molekulargewicht, das durch Gefrierpunktniedrigung im Benzol bestimmt wurde, stimmt annähernd mit der Formel $C_{19}H_{15}NO_6$. Gefunden wurde bei 2.2 pCt. $M = 301$, bei 3.3 pCt. $M = 315.8$, bei 3.8 pCt. $M = 327$, während $M = 353$ berechnet ist. Beim Schmelzen verwandelt sich die β -Verbindung wieder in die isomere α -Verbindung. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gehen beide in den ursprünglichen, Krystallalkohol enthaltenden Körper über. In anderen Lösungsmitteln scheinen aber die Unterschiede bestehen zu bleiben. So ist z. B. in Aether die β -Verbindung schwerer löslich und bleibt beim Verdunsten sofort gut krystallisirt zurück, während die α -Verbindung in öligen Tropfen bleibt, die allmählich er härten und undurchsichtig werden. Auch das optische Drehungsvermögen der β -Verbindung in Aether ist etwas grösser, als das der α -Verbindung; doch habe ich dies wegen der Fehler, die durch die grosse Flüchtigkeit des Aethers entstehen können, nicht genau verfolgt. Dagegen habe ich die Lösungen in Essigester einer näheren optischen Prüfung unterzogen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

α -Verbindung.			β -Verbindung.		
Procent- gehalt	Drehungs- winkel	Spec. Gew.	Procent- gehalt	Drehungs- winkel	Spec. Gew.
I. 6.20	10.1 ⁰	—	6.30	10.6 ⁰	—
II. 7.93	13.2	0.9057	7.93	13.56	0.9059
III. 9.28	15.287	—	9.34	16.0	—
IV. 9.33	15.16	—	9.38	16.1	—
V. 14.31	24.20	—	14.35	25.0	—
VI. 15.83	27.38	0.9325	15.84	28.1	0.9349

Aus II. und VI. wurden die Drehungsvermögen berechnet und gefunden für

	α	β
II.	183.9	188.8.
VI.	185.7	189.8.

Wenn auch die Unterschiede nicht bedeutend sind, so treten sie doch zu constant auf, um sie als Versuchsfehler betrachten zu können. Es erscheint mir daher vorläufig angezeigt, die Isomerie als Stereoisomerie zu deuten, wenn auch weitere Versuche ausgeführt werden sollen, um eine endgültige Entscheidung zu treffen. Wenn hier aber, wie doch immerhin sehr wahrscheinlich ist, Stereoisomerie vorliegt, so ist sie zweifellos nur durch einen asymmetrischen Stickstoff zu erklären.

Theoretisches.

Es sind jetzt drei Reihen von Thatsachen bekannt, bei denen höchst wahrscheinlich optische Isomerie vorliegt, die nicht durch den asymmetrischen Kohlenstoff erklärt werden kann, und bei der ich, wie schon in meiner ersten Mittheilung besprochen, einen asymmetrischen Stickstoff annahm.

Es scheint mir aber jetzt an der Zeit, meine Auffassung des asymmetrischen Stickstoffs etwas präziser darzulegen.

Nachdem eine grosse Zahl von Versuchen, die von verschiedenen Forschern, aber namentlich auch von mir, mit rein negativem Erfolg ausgeführt wurden, um optisch active Stickstoffverbindungen herzustellen, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, glaube ich vorläufig von der Idee eines asymmetrischen Stickstoffs, in dem Sinne des asymmetrischen Kohlenstoffs, absehen zu sollen, d. h. ich glaube nicht mehr, dass es möglich sein wird, Stickstoffverbindungen herzustellen, die den polarisirten Lichtstrahl abzulenken vermögen, wenn sie nicht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Dagegen verstehe ich unter asymmetrischem Stickstoff ein solches Atom, das die durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome hervorgerufene optische Activität zu modificiren vermag, wie es einstweilen constatirt

ist bei dem Isoconiin, bei den Benzylmalimiden und den Dibenzoylmethyltartrimiden¹⁾.

Ein asymmetrisches Stickstoffatom definire ich weiter dahin, dass zwei Valenzen desselben einer ringförmigen Verbindung angehören müssen, während die dritte in anderer Weise gebunden ist, und zwar darf der Ring weder eine Symmetrie noch eine Pseudosymmetrie besitzen, wird also im Allgemeinen optisch activ sein²⁾.

Dadurch nun, dass die dritte Stickstoffbindung dem Ring gegenüber zwei, bei manchen Ringen vielleicht auch vier, Gleichgewichtslagen anzunehmen vermag, wird der optische Schwerpunkt des Moleküls verrückt, und es entstehen Stereoisomere, wie sie in den besprochenen Fällen thatsächlich beobachtet wurden.

Ich behalte mir vor, diese Gedanken weiter auszuführen, sobald das Thatsachenmaterial ein grösseres geworden ist, um derartige Speculationen zu rechtfertigen.

Hrn. Dr. Klingenstein, der mich bei diesen und den in der vorausgehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen in ausgezeichnete Weise unterstützte, sage ich besten Dank.

512. Hermann Wende: Die Imide der Traubensäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau; mitgetheilt von A. Ladenburg.]

(Eingegangen am 23. November.)

Die Imide der Traubensäure entstehen nach der bekannten Methode. Man stellt zunächst das Biracemat des Alkylamins dar und erhitzt dasselbe im Oel- oder Metallbad bis über den Schmelzpunkt, und zwar so lange, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln.

Das Imid selbst ist in dieser Art nicht zu erhalten, wenigstens war es nicht möglich, aus dem Reactionsproduct einen charakterisirten Körper zu gewinnen.

Methylimid. Das Biracemat des Methylamins krystallisirt aus Alkohol in derben Krystallen, die bei 188° schmelzen. Bei 190° beginnt die Zersetzung, die auch bei dieser Temperatur zu Ende geführt wurde. Das Reactionsproduct wurde durch Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet glänzende Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind und bei 157—158° schmelzen.

¹⁾ Ich sehe hier absichtlich von dem Isopipecolin ab, auf das ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen werde.

²⁾ Bei racemischen Körpern ist die Asymmetrie des Stickstoffs noch nicht erwiesen, doch halte ich sie für wahrscheinlich.