

66. Edgar Wedekind:

Ueber das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom.

I. Die Raumerfüllung.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Während die Untersuchungen über die Stereochemie des Kohlenstoffes, speciell über den asymmetrischen, eine Fülle von Beobachtungen zu Tage gefördert haben, sind unsere Kenntnisse über die Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs bis jetzt ziemlich lückenhaft geblieben. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff seit längerer Zeit damit beschäftigt, die räumlichen Verhältnisse des fünfwerthigen Stickstoffs, speciell bei aromatischen Verbindungen kennen zu lernen, theile ich hier die wesentlichen Resultate kurz mit, um mir die ungestörte Vollendung meiner Versuche zu sichern.

Ich habe mich vor Allem drei Fragen zugewandt, deren experimentelle Beantwortung mir von besonderer Wichtigkeit erschien, nämlich erstens zu ermitteln, welche Grenze der Raumerfüllung existirt, d. h. welche Art von Atomgruppierungen gerade noch um das fünfwerthige Stickstoffatom Platz findet. In zweiter Linie habe ich versucht, die Bedingungen festzustellen, unter denen eventuell inactive Stereoisomere am asymmetrischen Stickstoff zu erwarten sind. Schliesslich habe ich im Kreis meines Arbeitsgebietes die Frage in Angriff genommen, wie weit die Analogie des asymmetrischen Stickstoffs mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom geht, im Besonderen, ob ersterer zu optischer Activität befähigt ist, oder nicht.

Da über die vorstehenden Gesichtspunkte in der Fettreihe bereits eine Anzahl von Beobachtungen von Menschutkin, Le Bel, Schryver und Collie u. A. vorliegen, so habe ich mich im Wesentlichen auf das Gebiet der aromatischen und ringförmigen Ammoniumbasen beschränkt, in der Hoffnung hier leichter zu stabilen und gut krystallisirenden Verbindungen zu gelangen.

Was nun zunächst das Maximum der Raumerfüllung bei aromatischen, quaternären Ammoniumbasen betrifft, so ist dasselbe in Folge der stark negativen Natur des Phenylradicals sehr leicht erreicht: Zwei direct mit Stickstoff verbundene Benzolkerne heben die Additionsfähigkeit eines tertiären, gemischt-aromatischen Amins vollständig

auf; das System $N \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + CH_3J$ kommt unter den bisher ange-

wandten Bedingungen nicht zu Stande:

1 Mol. Methylphenylamin wurde mit 1 Mol. Jodmethyl 5—6 Stunden auf 150° erhitzt und das unveränderte, durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbte Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Aber auch fette Radicale setzen mit zunehmender Kohlenstoffzahl und beginnender Verzweigung der Kohlenstoffketten, das Vermögen, quaternäre Ammoniumverbindungen zu bilden, allmählich herab. Während z. B. Dimethylanilin sich mit Jodmethyl bei 53-stündigem Stehen in der Kälte zu 93 pCt. verbindet, erhält man mit normalem Propyljodid nur noch 3 pCt. des zu erwartenden Ammoniumjodides, mit Isopropyljodid sogar nur 0.9 pCt. Es rufen also Verzweigungen der Kohlenstoffkette stärkere Collisionen hervor, ein Anzeichen dafür, dass nicht so sehr das Gewicht der Massen, sondern die verschiedenartige Constitution und Raumerfüllung der hindernde Factor ist; dafür spricht auch die Beobachtung, dass das Radical Allyl, welches sich nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen vom Propyl unterscheidet, eine vergleichsweise ausserordentlich grosse Reactionsgeschwindigkeit besitzt: 88.5 pCt. gegen 3 pCt.

Sind, wie im Diisopropylanilin, 2 Valenzen durch verzweigte Ketten besetzt, so ist die Additionsfähigkeit in der Kälte vollständig aufgehoben, immerhin beginnt Jodmethyl bei 100^o einzuwirken: eine dritte verzweigte Kette vermag sich aber auch unter diesen Bedingungen kaum einzuschieben.

Während diese Beobachtungen den allgemeinen Gesetzen entsprechen, welche C. A. Bischoff bei seinen Studien über Verkettungen aufgestellt hat, also im Wesentlichen auf Collisionen der Kohlenstoffketten zurückzuführen sind, deutet eine Thatsache aus der Reihe der Benzylaminbasen darauf hin, dass es Reactionen giebt, die von anderen Factoren beeinflusst zu werden scheinen.

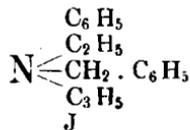
Einen solchen Fall stellt das Tribenzylamin dar, welches sich mit Jodmethyl nach Marquard¹⁾ zum Tribenzylmethylammoniumjodid verbindet, ebenso auch mit Isopropyljodid zu dem entsprechenden Salz, während mit Normalpropyljodid jede Reaction ausbleibt. Bei der Nachprüfung dieser merkwürdigen Notiz ergab sich wirklich, dass bei 6-stündigem Erhitzen auf 100^o Tribenzylamin sich mit Isopropyljodid zu etwa 4 pCt. verbindet, während mit Normalpropyljodid überhaupt keine irgendwie nachweisbare Reaction eintritt. Dass diese merkwürdige Thatsache nichts mit der Natur des fünfwerthigen Stickstoffs zu thun hat, sondern wahrscheinlich mit den besonderen sterischen Eigenschaften des Benzylradicals zusammenhängt, geht daraus hervor, dass Dimethylanilin sich unter denselben Bedingungen mit Normal- und Iso-Propyljodid in der früher angegebenen Weise vereinigt, d. h. mit ersterem leichter, als mit letzterem.

Ueberhaupt scheint das Benzylradical räumlich eine besondere Rolle zu spielen, und namentlich muss das Dibenzylanilin,

¹⁾ Diese Berichte 19, 1027.

$C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, eine sterisch ausserordentlich begünstigte Combination sein, da es sich häufig bei Reactionen bildet, wo seine Entstehung garnicht zu erwarten war: so z. B. bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Allylanilin, wo neben Benzylallylanilin sich unter Verdrängung des Allyls reichliche Mengen von Dibenzylanilin bilden; auch auf dem umgekehrten Wege, durch Einwirkung von Allylbromid auf Benzylanilin, entsteht der genannte Körper; auch von anderer Seite¹⁾ ist schon früher die unerwartete Bildung des Dibenzylanilins constatirt worden, da letzteres bei der Einwirkung des Benzylanilins auf Bromfettsäureester an Stelle der zu erwartenden Benzylanilinfettsäureester entsteht.

Von besonderem Interesse für die Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs ist die Thatsache, dass die Bildung desselben Systems auf verschiedenem Wege, d. h. nur durch verschiedene Reihenfolge im Eintritt der Radicale, total verschiedene Reactionsgeschwindigkeiten zeigt. Derartige Beobachtungen sind schon von Menschutkin²⁾ in seinen grundlegenden Arbeiten über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze gemacht worden, z. B. die verschiedene Geschwindigkeit, mit der sich das Aethylallylpiperidiniumbromid, $(C_5H_{10})(C_3H_5)(C_2H_5)NBr$, einerseits aus Aethylpiperidin und Allylbromid, andererseits aus Allylpiperidin und Aethylbromid bildet. Wählt man nun vollständig asymmetrische Basen mit Radicalen von nicht zu niedrigem Molekulargewicht, so treten diese Unterschiede noch deutlicher hervor, da es mitunter gelingt, drei verschiedene Reactionsgeschwindigkeiten zu beobachten. Die Bildung des Systems



kann z. B. auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

1. durch Combination von Allyläthylanilin, $N \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_3H_5 \end{array} \right.$, mit Benzyljodid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot J$,

2. durch Combination von Aethylbenzylanilin, $N \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$, mit Allyljodid,

3. durch Combination von Benzylallylanilin, $N \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_3H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$, mit Aethyljodid.

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 31, 2674.

²⁾ Diese Berichte 28, 1398—1407.

Während die flüssige Mischung von 1. in wenigen Tagen zu einem fast farblosen Krystallbrei erstarrt ist, bildet sich aus der Mischung von 2. erst nach mehreren Wochen eine geringe Menge einer dunkelbraunen Schmiere. Die Mischung von 3. zeigte überhaupt keine sichtbare Einwirkung. Während aber die von Menschutkin in verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten erhaltenen Ammoniumsalze chemisch und physikalisch identisch waren, deuten die erhaltenen Combinationen, wie weiterhin gezeigt werden soll, auf die Bildung von Stereoisomeren hin. Da somit unter den eingeführten Radicalen kein oder doch nur ein theilweiser Platzwechsel eingetreten ist, ist es auch einleuchtend, dass eine Combination eine räumlich begünstigte ist. Bemerkenswerth ist jedenfalls, dass ein und dasselbe Radical — in diesem Falle Benzyl — einen ganz verschiedenen Einfluss zeigt, je nachdem es sich bereits in dem tertiären Amin befindet, oder erst als Jodid an ein benzylfreies Amin addirt wird: in ersterem Fall wirkt seine Raumerfüllung hindernd auf die Annäherung anderer Atomgruppen, im zweiten Fall nützt es die geringere Raumerfüllung der übrigen Radicale aus, um gerade noch die Bildung des Systems zu erreichen.

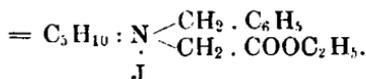
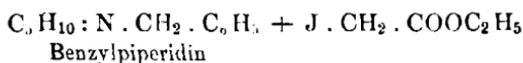
Dass wir jedenfalls in letzterem das Maximum der Raumerfüllung um den fünfwerthigen Stickstoff herum erreicht haben, beweisen die Schwierigkeiten zur Bildung auf anderem Wege.

Die Möglichkeit des Auftretens von inactiven Stereoisomeren hat ihre Ursache in dem Vorhandensein eines asymmetrischen Stickstoffatoms, wie in der zweiten Mittheilung an analogen Beispielen dargegan worden soll.

Was endlich die Frage betrifft, ob unter gewissen Bedingungen zwei negative Radicale am fünfwerthigen Stickstoff haften können, so hat Menschutkin¹⁾ bereits darauf hingewiesen, dass sauerstoffhaltige Ketten auf die Fähigkeit zur Bildung von Ammoniumverbindungen äusserst deprimirend wirken; ein Beispiel ist das Acetamid, das kaum im Stande ist, Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs zu geben. Ob das Acetylpiperidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$, welches allerdings verhältnissmässig stabile Salze bildet, noch die Fähigkeit zur Bildung quaternärer Basen besitzt, bleibt noch zu untersuchen. In der aromatischen Reihe konnte ich feststellen, dass das Methylacetanilid, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, sich selbst bei 5-stündigem Erhitzen auf 150° nicht mit Jodmethyl verbindet, erst bei 6-stündigem Erhitzen auf 220—250° wurde ein dickflüssiges, charakteristisch riechendes Oel erhalten, welches sich als Jodid einer Base erwies, die nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte und jedenfalls ein complicirtes Zersetzungsproduct darstellt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1406.

Auf anderem Wege lassen sich aber bei Körpern von stärker basischen Eigenschaften leicht sauerstoffhaltige Ammoniumbasen gewinnen, nämlich durch Addition von Brom- oder Jod-Essigester an tertiäre Piperidinbasen, wie z. B.:

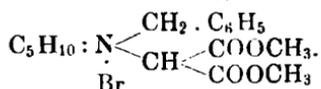


Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester

Die Bildung erfolgt in kurzer Zeit unter gelinder Selbsterwärmung und ist fast quantitativ. Das Jodid schmilzt bei 193–195° und krystallisiert in wohl ausgebildeten Tafeln oder Prismen des monoklinen Systems, welche auf meine Bitte von Hrn. Dr. Fock krystallographisch untersucht worden sind.

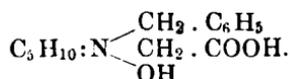


Ebenso, wenn auch etwas weniger energisch, verhält sich der Bromessigester; besonders grosse Neigung zum Krystallisiren zeigen aber die Methyl-derivate, d. h. die Combinationen mit Jod- und Brom-Essigsäuremethylester, selbst der Brommalonsäuremethylester zeigt noch eine ziemlich grosse Additionsfähigkeit, z. B.:

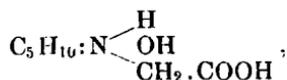


Alle diese Körper, mit Ausnahme des letzten, können auch auf dem umgekehrten Wege, d. h. durch Addition von Benzyl-Jodid oder -Bromid an die Piperidoessigester, $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$, erhalten werden.

Die Ammoniumjodidester lassen sich durch Kochen mit Baryt verseifen, wobei jedoch das Jod nicht vollständig unangegriffen bleibt: die erhaltenen, noch nicht ganz einheitlichen Producte sind ebenfalls Derivate einer quaternären Ammoniumsäure von folgender Constitution:



Die Muttersubstanz dieses Körpers ist das Piperidiniumessigsäurehydrat.



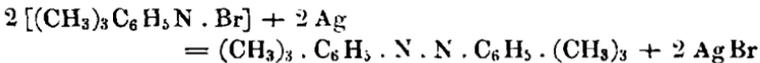
von Kraut¹⁾, über dessen krystallographische Merkwürdigkeiten besonders berichtet werden soll.

¹⁾ Ann. d. Chem. 157, 67.

Die Halogenderivate des Essigesters verhalten sich demnach bezüglich der Additionsfähigkeit ähnlich den Halogenalkylen, wodurch eine grössere Variation bei der Darstellung unsymmetrischer Ammoniumverbindungen ermöglicht wird. Die Uebertragung dieser Methode auf tertiäre Tetrahydrochinolinbasen hat werthvolle Dienste zur Auffindung inactiver Isomerer geleistet, es gelang aber leider nicht, rein aromatische Verbindungen dieser Art herzustellen, da gemischte tertiäre Amine, wie das Allylmethylanilin, $(C_6H_5)N(CH_3)(C_3H_5)$, nur ganz geringe Neigung zeigen, Halogenester zu addiren.

Es ergibt sich somit, dass unter gewissen Umständen eine derartige Verschiebung der Valenzrichtungen eintritt, dass auch zwei negative Radicale am Stickstoff haften können; dafür spricht auch die Existenz des Triäthylamindibromids, $(C_2H_5)_3N(Br_2)$, das A. Lachmann¹⁾ mit Zinkäthyl umzusetzen versuchte in der Hoffnung, auf diese Weise zum Pentaäthylstickstoff²⁾, $N(C_2H_5)_5$, zu gelangen. Er erhielt statt dessen Triäthylamin, Bromäthyl und Bromzinkäthyl. Die Nichtexistenz des Pentaäthylstickstoffs ist für die Anschauung über die Constitution des pentavalenten Stickstoffatoms von besonderer Wichtigkeit, denn sie zeigt, dass mindestens eine Valenz stets eine besondere Richtung beansprucht.

Als Ergänzung dieser Angaben kann ich die Beobachtung hinzufügen, dass molekulares Silber ohne jede wahrnehmbare Einwirkung auf Trimethylphenylammoniumbromid ist, dass also eine Verkettung im Sinne der Gleichung



nicht stattfindet.

Schliesslich sei erwähnt, dass auch im Kern substituirte Benzylhalogene die Fähigkeit besitzen, sich langsam an tertiäre aromatische Amine zu addiren: so wurde durch monatelanges Stehenlassen von äquimolekularen Mengen von *p*-Nitrobenzylchlorid und Dimethylanilin das schön krystallisirende Chlorid einer Nitroammoniumbase erhalten.

p-Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid.

Fast farblose Blättchen aus Alkohol-Aether, Schmp. 118—120°, giebt mit Platin- und Gold-Chlorid charakteristische Niederschläge.



¹⁾ Americ. Chem. Journ. 18, 372—375.

²⁾ Auch durch Einwirkung von Tetraäthylammoniumjodid auf Zinkäthyl konnte Lachmann nicht den gesuchten Pentaäthylstickstoff erhalten: statt dessen entstand Tetraäthylammoniumtrijodid.